

现代物理基础丛书·典藏版

同步辐射光源及其应用

（上 册）

麦振洪 等 著



国家科学技术学术著作出版基金资助出版

现代物理基础丛书 · 典藏版

同步辐射光源及其应用

（上册）

麦振洪 等 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书是由国内三个同步辐射装置第一线的 40 多名业务骨干共同编纂而成. 全面介绍同步辐射的产生、性质、加速器、光束线和实验方法、数据分析、应用实例以及国际发展趋势. 全书共分 19 章：前 4 章介绍同步辐射装置, 主要包括同步辐射源、同步辐射产生原理、同步辐射装置光路和同步辐射探测器. 第 5~19 章介绍同步辐射实验方法, 主要包括国内三个同步辐射装置目前已有的部分光束线站、实验方法及应用实例. 本书力图理论联系实际、深入浅出, 而又不失其先进性、实用性和普适性, 既有基础理论、基本原理深入浅出的介绍, 也有实验装置和翔实的应用实例.

本书可供从事材料科学、生命科学、环境科学、物理学、化学、医药学、地质学等学科领域的高等院校和科研院所的教师、科研人员和工程技术人员以及研究生参考, 也可供从事同步辐射应用专业人员和各实验站管理人员参阅, 尤其适合那些计划到同步辐射实验站进行实验的研究人员阅读和参考.

图书在版编目(CIP)数据

同步辐射光源及其应用. 上册/麦振洪等著. —北京：科学出版社, 2013
(现代物理基础丛书・典藏版)

ISBN 978-7-03-036458-6

Ⅰ. ①同…　Ⅱ. ①麦…　Ⅲ. ①同步辐射-加速器　Ⅳ. ①TL54

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013) 第 010176 号

责任编辑: 刘凤娟　尹彦芳 / 责任校对: 宋玲玲
责任印制: 吴兆东 / 封面设计: 陈　敬

科 学 出 版 社出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码: 100717
http://www.sciencep.com

北京厚诚则铭印刷科技有限公司 印刷
科学出版社发行　各地新华书店经销
*
2013 年 3 月第一版　开本: B5(720 × 1000)
2022 年 1 月印　刷　印张: 36
字数: 692 000

定价: 168.00 元
(如有印装质量问题, 我社负责调换)

序

1947 年, 位于美国纽约州 Schenectady 的通用电气实验室 (GE Lab) 在调试新建成的一台 70MeV 电子同步加速器时, 看到一种强烈的光辐射, 从此这种辐射便被称为 “同步加速器辐射”(synchrotron radiation), 在中国的文献中简称其为 “同步辐射”. 同步辐射是速度接近光速的带电粒子在磁场中做变速运动时放出的电磁辐射, 一些理论物理学家早些时候曾经预言过这种辐射的存在. 这些预言, 大多是针对其负面效应而作出的. 以加速电子为例, 建造加速器令电子在其中运行, 通过磁场增加电子的速度, 从而得到高能量, 视为正面效应; 然而在加速器中转圈运行的电子一定要放出辐射, 从而丢失能量, 视为负面效应. 得失的平衡, 给出加速器提速的限制. 纵观当年与加速器有关的研究论文题目, 大多冠以 “论感应电子加速器的能量获得极限” 之类的标题, 还推算出这个极限是 500MeV. 好在没过多久, 苏联和美国加速器物理学家 Veksler 和 McMillan 先后独立提出了新的同步加速器原理, 总算突破了这个 “限速关”. 通用电气实验室建造的那台电子同步加速器, 就是美国人为了检验新原理而建造的.

同步辐射是加速器物理学家发现的, 但最初它并不受欢迎, 因为建造加速器的目的在于使粒子得到更高的能量, 而它却把粒子获得的能量以更高的速率辐射掉 (电子每绕加速器一圈辐射掉的能量 $\propto E^4$, 能量越高的电子辐射损失越快), 它只作为一种不可避免的现实被加速器物理学家和高能物理学家接受. 不过固体物理学家对这种辐射相当感兴趣, 即使在发现同步辐射的早期, 已经有人在构思它在非核物理中可能的重要应用, 但真正恢复名誉还要再等十年.

1956 年, Tamboulian 与 Hartman 对康奈尔大学的 300MeV 电子同步加速器产生的同步辐射性质进行了研究, 如同理论所预期, 该加速器发出的同步辐射最丰富的光谱范围在真空紫外 (VUV) 光波段, 对光谱及角分布的实验测量结果与理论预期完全吻合, 他们还测量了同步辐射在铍及铝上的吸收谱, 测得 Be-K 及 Al-$L_{2,3}$ 的不连续谱线. 他们的工作是同步辐射早期应用的先行性工作之一. 也就在这个时候, 在莫斯科 Lebedev 研究所的 250MeV 加速器上也开展了类似的先行性工作.

1961 年, Madden 和 Codling 沿华盛顿美国国家标准局 (NBS) 的 180MeV 电子同步加速器中一处电子轨道的切线方向引出了同步辐射, 以研究它作为真空紫外波段标准光源的可行性, 并首次用它来进行原子光谱学的研究. 结果表明, 辐射性质完全与理论计算相符, 完全可以作为标准 VUV 光源. 他们把辐射中最为丰富的真空紫外连续光谱部分 (16.5~27.5nm) 作为连续背景源用于氦的吸收谱研究, 观

察到许多此前没有观测到的自电离态, 它们都是处在比氦的第一激发限 (24.6eV) 高 35eV 之上、由双电子同时激发的态, 它们与附近的连续态相互作用的结果是寿命非常短, 只能用同步辐射作为光源才能得到它们的吸收谱, 可见此加速器是一个理想的 VUV 光源. 他们的实验结果澄清了关于氦原子双电子激发理论计算的分歧, 并证实了近十年前中国物理学家吴大猷和马仕俊在这方面理论工作的正确性. Madden 和 Codling 的工作被认为是走向系统应用同步辐射的巨大推动, 直至今日, 这些惰性气体内壳层双电子激发态仍然是研究电子–电子关联的重要实验手段.

大概也就在这个时候, 一组日本物理学家应用东京大学原子核研究所的750 MeV 电子同步加速器在软 X 射线 (SX) 区域的辐射作为连续背景, 进行 KCl 和 NaCl 的 Cl-$L_{2,3}$ 吸收谱研究, 在氯的 2p 电子激发阈附近观察到由芯激子形成而产生的尖锐吸收谱线. 他们还得到一系列金属和合金 (Be、Al、Sb、Bi、Al-Mg) 的软 X 射线波段的吸收谱. 他们的工作是同步辐射应用于固体物理研究的开端.

受到这些先行性工作的鼓舞, 人们在世界各地的电子同步加速器上, 尝试进行了大量 VUV-SX 波段的吸收谱学实验研究, 得到许多令人振奋的结果, 而且把这种方法, 迅速应用到物理和化学与原子、分子、固体等许多有关的领域中. 直到今天, 同步辐射仍然是在真空紫外至软 X 射线波段最强的连续光源. 由于早期的电子同步加速器的能量较低, 由加速器弯转磁铁产生的同步辐射的实用波长限于 VUV-SX 范围, 较高通量的同步辐射 X 射线的产生要等到能量为几个吉电子伏量级的电子加速器建成之后才谈得到. 1965 年德国汉堡的 5GeV 电子同步加速器 (DESY) 建成, 那时人们认为对 DESY 提供的 X 射线波段同步辐射的性质与理论预言完全一致是理所当然的, 从此在较高能量的加速器上使用 X 射线波段同步辐射的研究也就开始了.

这样, 从 20 世纪 60 年代中叶开始, 在世界各地能量较高的电子同步加速器上普遍地开展了同步辐射的应用研究的第一波热潮. 同步辐射的优异性质, 使分处在十分广泛领域中的众多科技工作者看到一个巨大的机会, 越来越多的研究人员成为使用同步辐射进行他们本学科研究的用户. 由于这些研究都是在电子同步加速器进行高能物理实验时一种不可避免的负面产物的应用, 所以有相当一段时间被称为寄生 (parasitic) 应用, 加速器的这种产生同步辐射的运行模式也就称为寄生模式, 从字面就可以知道, 此称谓是不无贬义的. 后来人们把这些在做高能物理实验时引出同步辐射以供用户应用的加速器称为第一代同步辐射光源.

把同步辐射应用推向一个新阶段的事件是在 20 世纪 60 年代储存环的建成. 储存环本来是为高能物理研究而发展起来的设备, 传统的高能物理实验通过用加速到高能量的粒子轰击固定靶来产生新粒子和探索微观世界的新现象, 但是这种实验模式在能量方面看是低效的, 因为只有入射粒子和靶粒子二者质心系的能量才是它们相互作用的有效能量, 对于质量为 m 的静止靶粒子, 虽然入射粒子被加速到很

高的能量 E, 但在质心系中发生碰撞的系统能量 $\propto (mE)^{1/2}$, 即有用能量只占加速器达到的能量 E 的小部分. 1956 年 Kerst 等以及 O'Neill 建议用具有高能量的入射粒子束和靶粒子束的对撞来克服这个缺点. 这种想法的可行性在 20 世纪 60 年代初随着储存环的建成得到证实, 从此, 对撞机在高能物理实验中开辟了一个新方向, 发挥了十分重大的作用. 储存环的出现, 也迅速引起了在广大科学技术领域中为数众多使用同步辐射的研究群体的注意, 它提供的相当稳定的电子束流、在各个频段上可调可控的同步光谱分布以及超高真空的工作环境, 使人们看到一个十分有利的、推进他们的科研应用的先进光源 —— 专用同步辐射光源的前景.

随着在日本东京大学第一个专为产生同步辐射用的 400MeV 储存环的建成, 推动了在世界各地新一轮建造专用同步光源、成立同步辐射应用中心的热潮. 这些新中心的储存环或是由退役的高能加速器改造而成, 或者索性就是从头开始, 为优化同步辐射的产生和实验特点而设计和建造的. 从加速器的观点看来, 优化光源当时最重大的进展是 1976 年提出的以低电子束发射度得到高同步光亮度的磁铁聚焦结构 (chasman-green lattice). 这些同步辐射中心的建成标志着同步辐射专用运行时代的到来. 它们被称为专用同步辐射设施, 或第二代同步辐射设施, 而把依附于高能物理实验运行的寄生运行的设施称为第一代同步辐射设施, 它们大多建于 1965~1975 年, 而第二代同步辐射设施则大多建于 1975~1990 年. 这个潮流的出现, 有两个突出的背景: 一是同步辐射用户群在各个学科领域中的迅速成长, 他们对机时的要求很快就超出在高能物理中心里 "寄生" 运行的设施所能提供的能力; 二是同步辐射先进手段的迅速普及, 其用户来自空前广泛的科技领域, 从理工科的基础研究到应用研究部门, 甚至到工业的研发及质控部门, 其影响之大在当代大科学装置中是首屈一指的. 如此广泛众多的应用群体的参加, 使它很快就成为多学科融合与相互渗透的大平台, 这正是适应当代科技发展规律所要求的, 故很快就为各发达国家科技规划部门所认识, 予以大力支持. 许多第二代光源建造在已有的国立研究中心近旁, 如美国 Brookhaven 的国立同步光源 (NSLS)、英国 Daresbury 的同步辐射光源 (SRS)、日本筑波的光子工厂 (PF) 等.

逐渐地, 即使在第一代光源上, 和高能物理学家一同使用加速器中同步辐射产物的群体, 在人数和领域广度都超过前者, "寄生" 一词更显不妥, 于是有人采用了 "共生"(symbiotic) 一词. 这两个词都来自生物学, 当初引用 "寄生" 一词的人对 20 年后同步辐射装置上发展出今日的局面想有始料不及之感吧.

第二代光源发展的同时, 插入件磁铁的研制有着重大的进展. 所谓插入件磁铁, 简称插入件, 是一些极性在空间有周期性变化的磁体组件, 这些组件装置在存储环的直线段中, 电子在经过时走的路径是与磁场垂直的正弦形轨迹, 只要在直线段中插入件的磁场积分为零, 在该直线段之外电子的理想轨道将不受到影响. 插入件技术的发展及应用, 使同步辐射光源的发射度可以建造得非常小, 不但得到束流长期

稳定、亮度十分高的同步光, 而且在偏振、相干性方面都有很优越的品质. 从 20 世经 90 年代开始出现了新一代大量使用插入件的新光源 —— 第三代光源, 如在 Grenoble 的欧洲同步辐射光源就装置了三十几条插入件光束线, 在日本的 Spring-8 同步辐射光源装置了近 40 条插入件光束线. 到 90 年代中期, 全世界已建和在建的同步辐射中心约有 55 个, 十多年过去, 还是差不多这个数目, 这是因为退役与改造、新建的装置数目大致达到平衡. 这些中心的地理分布集中在欧洲、亚洲及北美洲. 在中国现在共有四个：1991 年开始运行的北京光源 (BSRF) 属第一代同步辐射光源；1992 年开始运行的合肥光源 (NSRL) 属第二代同步辐射光源；1994 年开始运行的台湾光源 (SRRC) 以及 2007 年开始运行的上海光源 (SSRF) 属第三代同步辐射光源.

自同步辐射面世以来, 同步辐射中心一直有着用户群体急剧增加、工作领域迅速开拓的特色. 一方面, 同步辐射平台的先进手段帮助用户开拓新的工作前沿; 另一方面, 用户专家又对平台在光源品质、实验方法、束线更新等发展提出方向与要求, 促进平台工作能力的提高. 这两个方面, 都是以很高的速度进行的. 因此, 本书在这两个方面兼具检索性与引导性的、由用户专家与光源装置专家密切合作共同撰写的, 这是一件具有高度战略意义的事. 首先, 它将帮助众多在本领域中的高手掌握这种先进的手段用于他们从事的研究, 因而有着可贵的参考价值; 其次, 对于有志进入同步辐射应用领域的年轻人来说, 它将带引他们穿过浩如烟海的文献, 尽快进入这个领域; 另外, 总结用户就同步辐射平台在装置 (instrumentation) 与方法学 (methodology) 上的需求建议, 将更有力促进平台在诞生之日起就不断发展与创新.

我谨向该书的编者与全体作者致深挚的敬意.

冼鼎昌

中国科学院高能物理研究所

2011 年 1 月 20 日

前　言

1895 年 11 月 8 日德国科学家伦琴 (Röntgen) 发现 X 射线, 开创了科学技术的新纪元. 不久, Larmor、Lienard 和 Schott 等的出色工作, 奠定了加速运动带电粒子电磁辐射的经典理论基础. 他们的研究是在电子发现之后, 但大大超前于粒子加速器的发展. 粒子加速器的研究开始于 20 世纪 20 年代, 但发展缓慢. 直至 20 世纪四五十年代, 物理学家应用同步加速器产生高能带电粒子, 并应用磁场把带电粒子限制在环形轨道内运动. 对于基本粒子物理实验所需要的高能量, 对撞前带电粒子的速度接近光速. 带电粒子加速期间, 能量损失的主要原因是电磁辐射, 因此, 40 年代同步辐射被认为是限制加速器达到高能量的主要障碍.

1947 年 Elder 等在美国通用电气实验室的 70MeV 电子同步加速器上观察和研究了同步辐射的性质, 标志着一种新的光源时代开始. 20 世纪 50 年代苏联和美国的科学家都进行了大量实验, 并与理论计算进行比较, 60 年代初开始了同步辐射应用可行性的研究, 很快同步辐射的应用进入了实用阶段.

同步辐射是指以接近光速运动的电子在磁场中做曲线运动时在切线方向发射出的电磁辐射. 由于这种辐射是在同步加速器上被发现的, 因而被命名为 “同步加速器辐射”(synchrotron radiation), 在中国简称为 “同步辐射”. 理论和实验结果表明, 同步辐射光源具有许多常规光源不具备的异常优越的特征, 如宽的频谱范围、高光谱亮度、高光子通量、高准直性、高偏振性以及具有脉冲时间结构等. 同步辐射光源的应用给科学技术发展提供了新的实验平台和新的途径. 一些常规光源认为不可能做的实验成为可能, 已经成为材料科学、生命科学、环境科学、物理学、化学、医药学、地质学等学科领域的基础和应用研究的一种最先进的、不可替代的工具, 并且在电子工业、医药工业、石油化工、生物工程和微纳加工等领域具有重要而广泛的应用. 现在同步辐射应用已被广泛认为是几乎所有学科不可缺少的分析工具, 有力地促进和推动科学技术的各个领域的发展, 成为当今最重要的光源之一.

20 世纪 60 年代开始, 发达国家逐步开展同步辐射的应用研究. 同步辐射光源的理论和技术日趋成熟和完善, 在科学技术研究领域显示出巨大威力. 随着科学研究的不断深入以及同步辐射技术和实验方法的发展和应用范围的不断开拓, 对同步辐射光源的要求也不断提高, 从 60 年代到目前, 同步辐射光源的发展已经历了三代, 并正在探索第四代光源. 第一代同步辐射光源 “寄生” 于高能物理实验用的电子储存环. 随着同步辐射光的巨大利用前景和需求的显现, 70 年代初, 专门用来产生同步辐射光的第二代同步辐射光源应运而生. 90 年代出现的第三代同步辐射则

是在此基础上实现低发射度电子储存, 并主要利用插入件来产生低发射度、高亮度的同步辐射, 其最高亮度与第二代同步辐射光源相比可提高上千倍.

迄今, 国际上已有 60 多台同步辐射光源投入运行, 正在建造和设计中的同步辐射光源有 10 多台. 我国政府对同步辐射装置的发展给予高度的重视和支持, 发展尤堪称道, 从无到有, 从涉足到深入, 从仅求 "占有一席之地" 到足以展现世界同类光源的先进水平. 目前, 我国有四个同步辐射装置: 北京正负电子对撞机国家实验室 (BEPC) 的同步辐射装置 (BSRF) 于 1988 年建成、出光 (第一代同步辐射光源); 合肥国家同步辐射实验室 (NSRL) 于 1989 年建成、出光 (第二代同步辐射光源); 中国台湾同步辐射装置 (SRRC) 于 1991 年建成、出光 (第三代同步辐射光源); 上海光源 (SSRF) 于 2007 年 12 月 24 日出光, 并投入运行 (第三代同步辐射光源). 更为可喜的是, 上海光源的一期建设的光束线和实验站已经取得一批重要的科学成果, 二期线站建设方案已获国家批准; 北京光源也已经完成改造, 能量达 2.5GeV, 并兴建了一些新的线站. 新的、更为先进的第三代北京先进光源预研即将启动; 合肥光源也已经启动新一轮升级, 计划改造成更加先进的光源; 中国台湾新的第三代光源正在建造. 可以肯定, 高速发展的中国同步辐射装置群对中国科学技术和国民经济的发展将起巨大作用.

本书是由国内三个同步辐射装置第一线的 40 多名业务骨干共同编纂而成. 全面介绍同步辐射的产生、性质、加速器、光束线和实验方法、数据分析、应用实例以及国际发展趋势. 既有基础理论、基本原理深入浅出的介绍, 也有实验装置和翔实的应用实例. 力图理论联系实验、深入浅出, 而又不失其先进性、实用性和普适性, 全书共分 19 章.

第 1~4 章介绍同步辐射装置, 主要包括同步辐射源、同步辐射原理、同步辐射光线束和同步辐射探测器. 使读者对同步辐射装置的结构、同步辐射的特性、同步辐射装置的国内外现状以及同步辐射与物质相互作用有初步的了解.

第 5~19 章介绍同步辐射实验方法, 主要包括中国内地三个同步辐射装置目前已有的部分光束线站、实验方法及应用实例. 除了总结作者和用户在研究中解决该领域前沿问题的实例外, 还尽量收集近年来国内外相关的重要结果, 以供读者参考. 使读者初步掌握研究所需要的实验条件、实验装置配置、实验数据处理分析以及国际研究动态等.

同步辐射装置是多学科的实验平台, 涉及的学科内容很广. 本书仅集中介绍同步辐射装置的特性、实验方法及应用实例. 由于各学科都有本学科的专业术语和英文符号, 为了尊重各学科的特点和习惯, 在本书撰写中, 我们保留了各学科惯用的英文符号和定义, 以便于专业读者的阅读.

本书可供从事材料科学、生命科学、环境科学、物理学、化学、医药学、地质学等学科领域的高等院校和科研院所的教师、科研人员和工程技术人员以及研究生

应用同步辐射装置实验站参考, 也可供从事同步辐射应用专业人员和各实验站管理人员参阅, 尤其适合那些计划到同步辐射实验站进行实验的研究人员阅读和参考. 同时, 也可作为高等院校和研究院所相关专业的研究生的参考书.

本书承蒙冼鼎昌院士的大力支持，并撰写序言，各章撰写人如下：

(上册)

第 1 章　同步辐射源　刘祖平

第 2 章　同步辐射原理　刘祖平、高琛

第 3 章　同步辐射光束线　乔山

第 4 章　同步辐射探测器　刘鹏、黎忠

第 5 章　同步辐射 X 射线衍射、异常衍射　麦振洪、吴忠华、潘国强、贾全杰

第 6 章　同步辐射 X 射线反射、散射　麦振洪、潘国强、贾全杰、李明

第 7 章　同步辐射小角 X 射线散射　董宝中

第 8 章　同步辐射 X 射线生物大分子结构分析　董宇辉　高增强

第 9 章　同步辐射 X 射线吸收谱精细结构　韦世强、孙治湖、李媛媛、吴自玉、潘志云、闫文盛、谢亚宁、胡天斗

第 10 章　同步辐射 X 射线荧光分析　黄宇营、魏向军

第 11 章　同步辐射光电发射技术　徐彭寿、奎热西・依布拉欣、徐法强、朱俊发

(下册)

第 12 章　同步辐射角分辨光电子能谱　周兴江、刘国东、孟建桥、赵林

第 13 章　同步辐射 X 射线成像　朱佩平、吴自玉、肖体乔、田扬超、余笑寒、储旺盛、李恩荣、洪友丽

第 14 章　同步辐射软 X 射线显微术　部仁忠、陈敏、许子健

第 15 章　同步辐射材料结构分析高压技术　刘景

第 16 章　真空紫外光电离质谱技术　齐飞

第 17 章　同步辐射 X 射线磁圆二色　闫文盛、郭玉献、李红红、王劼

第 18 章　同步辐射紫外圆二色光谱　张国斌、陶冶

第 19 章　同步辐射微纳加工技术　刘刚、吴衍青

在编写过程中得到北京同步辐射装置、合肥国家同步辐射实验室和上海光源领导的大力支持; 吴自勤教授对本书的书名、章节内容以及编写提纲都提出了宝贵的建议. 李晨曦研究员与作者进行了有益的讨论, 并对第 5 章提出了宝贵建议. 不少工作人员和研究生提供了有关研究结果, 参与了书稿资料收集、图表制作, 对本书的出版起了重要作用. 科学出版社鄢德平编审对本书出版给予了大力的支持. 此外, 本书得以顺利出版, 与国家科学技术学术著作出版基金委员会的及时资助分不开. 在此, 对他们表示衷心的感谢.

由于参加撰写的人较多, 大家一起合作殊为不易, 各人的文风颇为不同, 故各章内容编排、叙述手法有所差别. 另外原计划还有一章 “真空紫外—软 X 射线波段辐射计量标准与标定方法研究”, 因作者实在无暇撰写, 本书只好暂缺.

同步辐射光源及其实验技术发展很快, 应写的内容日新月异, 层出不穷, 异常丰富. 书籍的成书周期比较长, 必须有一个资料收集的截止时间. 这正如一条奔腾向前的河流, 任何凝固在纸面上的东西至多反映它的一个截面. 加之, 作者学识水平的限制, 本书内容虽涉及很广, 但仍不能对当今同步辐射装置及其发展作完整的概述, 疏漏之处在所难免, 敬请读者不吝指正.

麦振洪

2011 年 1 月 20 日

目　录

上　册

下　册

第 1 章　同步辐射源

1.1　同步辐射源的发展

1.1.1　引言——同步辐射的定义和早期的探索

本章是对同步辐射源的简单介绍, 首先给出同步辐射的定义.

同步辐射是相对论性带电粒子在电磁场作用下沿弯转轨道行进时发出的电磁辐射. 它是 synchrotron radiation 的中译, 本应译为同步加速器辐射, 简称为同步辐射. 其之所以得此名, 是因为科学工作者在一台电子同步加速器中第一次观察到人造的这种辐射[1,2].

同步辐射是电磁辐射, 或者说是一种光, 又称为同步光. 它的波长有一定的范围, 因同步辐射源而异, 一般包含红外线、可见光、紫外线和 X 射线. 虽然也称为辐射, 但它不同于放射性物质发出的辐射, 后者是原子核内部状态改变时产生的高能粒子射线或 γ 射线. 虽然同步辐射中的 X 射线对生物也有不良效应, 但它对环境的不利影响一般说来比放射性物质辐射小得多.

所谓相对论性的带电粒子, 指粒子的能量相当高, 以致飞行的速度接近于光速, 粒子的质量明显大于它的静止质量. 只有这样的粒子才能发出功率值得重视的同步辐射. 所以, 本章所说的同步辐射源的主体是能将带电粒子加速到并/或维持在相对论性状态的大中型粒子加速器. 文中有时称其为同步光源, 或简称光源.

由于电子的静止质量很轻, 很容易被加速到具有相对论性, 专门设计的同步辐射源中的带电粒子都是电子或正电子. 本书前两章提到这些带电粒子时常称其为 “电子”, 这一代称并不影响有关规律的一般性. 现有的同步辐射源可按加速器的类型分成两大类：第一类是环形加速器, 包括电子储存环和电子同步加速器, 以储存环为主, 是本章的重点; 第二类主要指电子直线加速器驱动的自由电子激光 (free electron laser, FEL) 装置.

在介绍同步辐射源的发展简史之前, 先回顾有关的早期理论探索工作, 有助于读者将同步辐射这一现象与早已学到的物理知识联系起来.

其实, 经典电动力学早在 19 世纪末就已预见到这种辐射的存在, 但当时未予命名. 后来观察到它不算是意外的发现. 当时的物理学前辈用李纳–维谢尔 (Lienard-Wiechert) 推迟势的概念分析运动电荷产生的电磁场[3], 这个概念的关键是：因为电磁场只能以光速 c 传播, 某观察点在任一时刻 t 看到的电磁场是电荷在此前另一

时刻 t^* 的势形成的, 只与 t^* 时刻电荷的位置、速度 $\boldsymbol{v}$ 和加速度 $\boldsymbol{a}$ 有关, 该 “发光位置” 到观察点的距离等于 $c(t-t^*)$. 略去推导过程, 相关分析的结论是:

如果运动电荷匀速直线飞行, 它的电磁场不产生辐射, 这种电磁场的坡印亭 (Poynting) 能量流包裹着电荷并随之向前飞行, 不向远方发射能量, 所以电荷可以保持匀速直线运动. 但是, 如果电荷速度 $\boldsymbol{v}$ 的大小或方向改变, 即加速度 $\boldsymbol{a}$ 不等于 0, 运动电荷的电磁场分为两部分: 第一部分只与速度有关, 特征与匀速飞行的电荷的场相同, 还是不产生辐射, 称为近场 (near field); 第二部分则称为远场 (far field), 其坡印亭向量的大小与 a^2 成正比, 总是从发光位置指向任意观察点, 不断地向远方辐射能量. 由于存在电磁辐射, 非匀速直线运动的电荷的能量必然有所损失.

有加速度的电荷运动是多种电磁辐射产生的根源. 当带电粒子受外力阻滞减速即 $a<0$ 时是轫致辐射; 当粒子低速往复运动, v 与 a 不断变号时是振荡电荷的辐射; 当粒子的速度接近于光速, 加速度与速度大致垂直, 因此速度的方向有变化而大小几乎不变时, 当然也会产生辐射, 就是同步辐射.

这种当时并未命名的辐射第一次引起广泛注意与卢瑟福 (E. Rutherford) 的 “类太阳系” 原子模型有关. 卢瑟福以 α 粒子散射实验为基础提出了天才的设想: 电子由库仑力牵引绕原子核旋转, 与行星由万有引力牵引绕太阳运行相似. 这个模型初看起来十分完美. 然而, 高速旋转的电子必定因辐射损失能量, 电子的轨道将逐渐收缩直至电子与原子核相撞, 该模型不可能稳定存在. 这曾经是卢瑟福原子模型一时无法克服的困难. 学过物理的人知道, 这个疑问直到近代量子力学诞生才得到解释.

粒子加速器的产生和发展是 20 世纪物理学飞跃进步的重要组成部分. 随着环形加速器问世和人类加速带电粒子的能力不断增强, 人们再次注意到这种无名辐射和它引起的能量损失. 从 1935 年到 1946 年, 为了 “寻找加速器中丢失的能量”, 雅辛斯基 (W. W. Jassinsky)、科斯特 (D. W. Kerst)、伊凡年柯 (D. Ivanenko)、波莫朗丘克 (I. Pomeranchuk) 和布鲁埃特 (J. P. Blewett) 等进行了持续的探索[1]. 辐射损失的功率不难计算, 粒子损失能量因而轨道稍许收缩的现象也有所表现, 但一直没有观测到辐射的第一手证据. 布鲁埃特曾针对一台电子感应加速器组织过捕捉这种电磁辐射的尝试, 遗憾的是他对频谱波段的估计并不正确. 他以为该辐射的频率与粒子回旋频率相当, 属于无线电波波段, 所以先后在真空室外、真空室内用天线收集信号, 结果却一无所获.

与此平行的另一种探索是对宇宙线的研究, 早期的高能物理研究和宇宙线的关系密切. 宇宙线含有大量高能带电粒子, 它们从外部空间进入大气层之前, 先遇到地磁场. 波莫朗丘克在 1939 年讨论了此时粒子在磁场中的偏转和能量损失. 中国理论物理学家朱洪元曾在英国曼彻斯特大学攻读博士学位, 他在 1947 年 3 月寄往《英国皇家学会会刊》发表的论文 “On the Radiation Emitted by a Fast Charged

Particle in the Magnetic Field”中详细地计算了极高能的带电粒子产生的这种辐射的特性, 包括频谱分布、角分布和偏振性, 给出的公式与后人用的完全等效, 特别是他指出该辐射包含许多高能光子, 足以产生正负电子对, 对该辐射频谱的这种正确认识显然领先于同时的其他学者[4]. 朱先生的这项研究比美国科学工作者观察到同步辐射大约早一个月, 可惜的是这篇论文看来与加速器不属于同一领域, 后人引用的不多; 直到多年之后, 他当年的开创性工作才得到同步辐射学界的注意和叹服.

另外一件值得一提的事与太空中的同步辐射有关. 天体物理学家认为, 恒星演化到衰亡阶段, 如果恒星有足够大的质量, 将向其中心坍陷, 同时大量电荷高速向外喷射, 现场周围又存在着极强的磁场, 于是向远方发射很强的同步辐射, 光辉夺目, 这个相对短暂的过程称为 “超新星爆发”. 爆发之后, 该恒星将形成极其致密的内核 (中子星) 和外围的云状弥漫性物质, 后者体积庞大并不断膨胀, 该体系内部仍有强磁场, 约束着高速飞行的带电粒子, 成为太空中长期维持的同步辐射源. 在人类肉眼可见的星空中, 距今最近的超新星爆发的遗迹是金牛座蟹状星云. 我国宋代的史官记录了对那次超新星爆发的观察结果, 载于《宋会要》第七十卷, 称这颗超新星于至和元年五月己丑日 (公元 1054 年 7 月 4 日)“晨出东方, 守天关 (现在称金牛座 ζ 星, 古人称为天关星), 昼见如太白, 芒角四出, 色赤白, 凡见二十三日”, 该星连续 23 天内白昼可见, 22 个月内夜间可见[2]. 这是近千年前的中国人对这次异常天象的完整记录, 包括时间、位置、亮度、颜色和演变过程, 是历史典籍为现代科学服务的著名范例, 在世界天文史和人类与同步辐射的关系史中都占有一定的地位.

1.1.2 同步辐射源的起步阶段和同步辐射的优良特性

人造同步辐射源的历史至今已有 60 年. 1947 年, 波拉克 (H. D. Pollack) 领导的科研团队在纽约州为美国通用电气公司建造一台 70MeV 电子同步加速器. 调试过程中, 因为担心发生高频电极间的放电即俗称的 “打火”, 波拉克安排一位工人站在屏蔽墙外, 用反射镜观察, 于是有些偶然地看见了同步辐射的亮光. 这个亮光总是在电子加速到约 30MeV 时才出现, 随着电子能量升高, 颜色有规律地由暗红转发黄, 再变成很亮的蓝白色光点, 光点很小, 位置稳定. 经过一番思考和争论, 波拉克等才恍然大悟, 他们看到的就是会造成被加速粒子能量损失的电磁辐射[1,2]. 这个发现当时引起不小的轰动. 由此而得名的同步辐射就这样与 20 世纪的物理学家不期而遇了.

此后的 20 年间, 人类认识和利用同步辐射的活动逐步展开, 这些活动可分为理论研讨、实验观测、初步应用等几个方面[1]. 在理论研究的诸多早期文献中, 施温格 (J. Schwinger) 和索科洛夫 (A. A. Sokolov) 等的工作最为后人所称道. 最早的实验观测很自然地就在发现了同步辐射的那台加速器上展开. 从 20 世纪 50 年代到 60 年代, 在美国康奈尔 (Cornell) 大学、苏联莫斯科的列别捷夫 (Lebedev) 研究

所、美国华盛顿的国家标准局 (NBS) 和德国汉堡的 DESY 研究所先后建成的电子同步加速器上, 科学家对不同能量的电子产生的同步辐射进行了更全面、细致的观测. 无论同步辐射的功率、频谱分布、角分布还是偏振性, 实验观测都与理论计算值符合得极好, 并且证明了同步辐射具有许多优良的特性.

这些特性主要有以下几个方面[1,2,5,6].

1. 广阔、连续、平滑的光谱

所谓光谱 "广阔", 指波长覆盖范围很宽, 一般从红外线一直到 X 射线; "连续" 与 "平滑" 则指频谱既没有下凹的断点, 也没有凸起的特征峰. 学者常以光子通量 N_{Flux}(波长为 λ, 带宽 $\Delta\lambda/\lambda$ 为 0.1%, 每毫弧度水平角的每秒光子数) 随波长 λ 变化的曲线描述一台光源的频谱, 如图 1.1 所示.

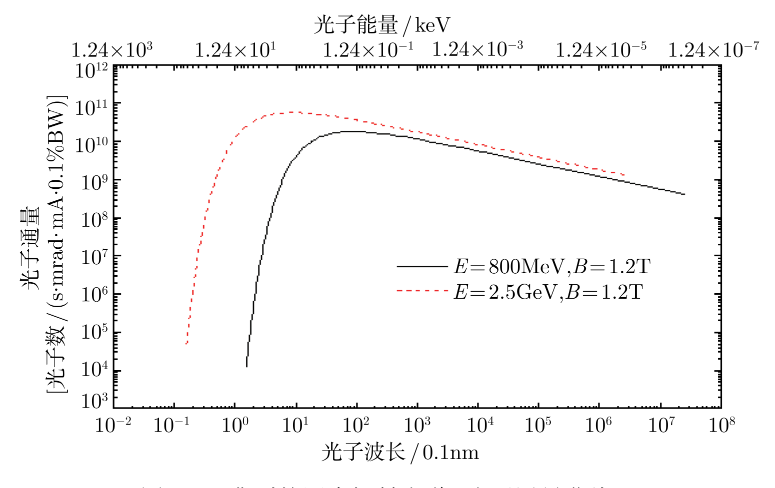


图 1.1　典型的同步辐射光谱 (光子通量曲线)

同步辐射光谱的特征以特征波长(characteristic wavelength)λ_{c} 或与其对应的特征光子能量 ε_{c} 标志, λ_{c} 的计算公式是

$$\lambda_{\mathrm{c}} = \frac{4\pi}{3}\frac{\rho}{\gamma^3} \tag{1.1}$$

本章的公式一律采用国际实用单位制 (MKSA), 基本单位是米 (m)、千克 (kg)、秒 (s) 和安培 (A); 代表自然常数的常用符号文中不加注, 如光速 c、普朗克常量 h、真空介电常数 ε_0、真空磁导率 μ_0、电子电荷 e、电子静止质量 m_{e} 和电子静止能量 $m_{\mathrm{e}}c^2$, 后者约等于 0.511MeV. 式 (1.1) 及本章下文中的 γ 是能量为 E 的电子的相对质量 $E/(m_{\mathrm{e}}c^2)$, ρ 是电子飞行轨道的曲率半径.

弯转磁场产生的同步辐射频谱有如下与 λ_{c} 有关的特点: $\lambda = \lambda_{\mathrm{c}}$ 附近的光子通量最高, 在 $0.2\lambda_{\mathrm{c}} < \lambda < 10\lambda_{\mathrm{c}}$ 范围内的辐射功率约占总功率的 95%; 在长波段即 λ

更长的部分, N_{Flux} 随波长增长而缓慢下降; $\lambda < \lambda_{\mathrm{c}}$ 的短波段内, N_{Flux} 随波长减小而迅速跌落; 光的可用波长一般从 $0.2\lambda_{\mathrm{c}}$ 延伸到红外.

使用单色器, 可以从光束中选取一定波长与带宽的单色光, 这称为同步辐射波长的可调性 (tunability). 可调性良好的同步辐射特别适于开展针对特定波长 (如某元素的吸收边两侧) 的光与物质相互作用研究和连续改变波长进行扫描的谱学研究.

2. 高度准直性 (方向性)

同步辐射功率基本上集中在电子弯转轨道的切线方向附近, 单个电子在轨道上的一点发出的同步辐射好像沿该切线方向伸出的细窄的光锥. 称辐射的能流传递方向 (坡印亭向量) 为电子发出的 "光线", θ 是光线与电子速度方向的夹角, 同步光束的发散性用该光锥近似的半顶角 $\theta_{1/2}$ 标志, 计算公式为

$$\theta_{1/2} = \frac{1}{\gamma} \tag{1.2}$$

实用同步光源的 $\theta_{1/2}$ 很小. 对于整个频谱, $\theta \leqslant \theta_{1/2}$ 的立体角以内的同步辐射功率约占总功率的 85%. 对于单色光, 光子能量越高, 发散角越小; $\lambda \leqslant \lambda_{\mathrm{c}}$ 时, 光束的均方根发散角小于 $\theta_{1/2}$; 低能成分的发散角较大, 在 θ 达到 $\theta_{1/2}$ 的几倍处可能还存在可观的长波辐射. 实际上, 从同步光源引出的光束的水平张角 (假设弯转轨道处于水平面内, 下文不再注) 一般由光束线的光阑开口决定, $\theta_{1/2}$ 是光束的垂直张角的量度. 高度准直性说明同步辐射的能流密度高, 宜于远距离传输和开展对光的入射角一致性有要求的用光实验.

3. 高辐射功率

单个电子发出的同步辐射瞬时功率 P_{e}、单个电子沿环形加速器轨道回旋一圈辐射的总能量 U_0 和一台同步光源的总辐射功率 P_{SRS} 分别由以下三式给出：

$$P_{\mathrm{e}} = \frac{e^2 c}{6\pi\varepsilon_0} \frac{(\beta\gamma)^4}{\rho^2} \tag{1.3}$$

$$U_0 = \oint P_{\mathrm{e}} \frac{\mathrm{d}z}{c} = \frac{e^2}{6\pi\varepsilon_0} \gamma^4 \oint \frac{\mathrm{d}z}{\rho^2} \tag{1.4}$$

$$P_{\mathrm{SRS}} = \frac{IU_0}{e} \tag{1.5}$$

式中, β 为电子相对速度 v/c, 对于相对论性电子, 有时可取其近似值为 1; 符号 $\oint$ 表示对环形轨道积分一圈, $\mathrm{d}z$ 为沿轨道的路程元; I 为该光源中的束流强度.

相对论性粒子的 γ 远大于 1, 所以同步辐射源有相当可观的功率.

4. 高亮度

同步辐射源的亮度 (brightness 或 brilliance) 指辐射能量的集中程度, 针对特定波长的单色光计算, 是波长 λ 的函数, 所以也称为频谱亮度 (spectral brightness). 光源亮度 B_r 可以有不同的定义方式, 采用最多的是光子的六维相空间峰值密度, 以 “光子数/[s×0.1%带宽 ×mm^2(光源面积)×mrad^2(立体角)]” 为单位.

同步光源能用磁铁聚焦结构约束电子束的横截面与发散角, 与高辐射功率和高度准直性的优点结合, 同步辐射的亮度一般远高于常规光源, 能在很小的样品照射面积上、很小的空间角度内或很窄的能谱带宽区间中提供足够多的单位时间光子数. 用光实验因此能获得很高的位置分辨率、角度分辨率或/和光子能量分辨率. 在同步辐射源的起步阶段, 亮度并不很高, 但随着历史发展, 人类对物质世界的认识日趋深入, 希望自己的 “探针” 更加锐利, 相应的需要转化成对同步辐射源的高亮度的不懈追求.

5. 偏振性

同步辐射有天然的偏振性, 其电矢量振动主要在与弯转轨道平面平行的方向上. 偏振度依赖于光线与该平面的交角 θ, 也是波长 λ 的函数. 单个电子的同步辐射可分解成两个分量, 其一的电矢量与轨道平面平行, 另一的电矢量与该平面垂直. 当 $\theta = 0$ 时, 垂直分量不存在, 同步辐射呈偏振度为 100%的线偏振; 当 $\theta \neq 0$ 时, 垂直分量总小于平行分量, 两个分量的相位相差 90°, 同步辐射有不同程度的椭圆偏振, 旋转方向取决于观察点在轨道平面的上方或下方. 对于整个频谱, 平行分量占总辐射功率的 87.5%. 对于单色光, 光子能量越高, 平行分量占的比重越大, 偏振度越高. 辐射的偏振性对样品各向异性的实验研究至关重要.

6. 脉冲时间结构

电子因同步辐射而损失的能量由高频加速电场补充, 该电场的强度随时间周期变化, 必定将电子束分割成若干个不连续的束团. 所以, 实验站接收的同步辐射是一个光脉冲链, 脉冲宽度等于单个束团的长度, 一般很短暂; 脉冲间隔则等于相邻束团之间的距离, 取决于有多少束团在加速器中回旋, 一定范围内可以选择. 脉冲性的时间结构使同步辐射特别适宜于对某些动态过程的研究.

7. 高真空环境 (洁净性)

同步辐射源的电子束必须处于超高真空环境中, 所有光学元件和被照射的样品也可以置于真空中, 光束不必穿过隔窗 (如玻璃或铍窗) 和气体, 受到的吸收和污染皆控制在最低限度之内. 对于容易被空气吸收的紫外线高能段即真空紫外光 (vacuum ultraviolet, VUV), 同步辐射的这一优点显得尤为可贵.

8. 可计算性

同步辐射的发光机制只涉及不受束缚的高能电子及其在磁场中的运动, 完全由基本物理规律主宰, 无须考虑诸如介质密度涨落、化学纯度、温度分布等一类难以精确测定的因素. 因此同步辐射的可计算性明显优于一般光源, 其光子通量的光谱分布、偏振性和角分布等特性都可以用公式计算, 计算值能十分准确地符合实测值. 这一优点使同步辐射源可以用作覆盖宽阔频段的标准光源, 对其他光源和探测器进行校准或刻度.

既然观测到的同步辐射具有优良的特性, 科学工作者自然地利用它进行了有意义的实验, 研究用常规光源难以研究的现象. 20 世纪 60 年代初, 美国国家标准局、意大利弗拉斯卡蒂 (Frascati) 的核物理研究所和日本东京大学率先开展了紫外波段光吸收谱实验等利用同步辐射的研究工作[1]. 陆续在各种科学刊物上发表的研究成果引起了原本对高能物理和加速器并无兴趣的许多学者的注意. 几年内, 德国、苏联、英国、瑞典的一些电子同步加速器上也开设了引出同步光的窗口, 如何利用同步辐射成为科学界的热门话题.

但是, 起步阶段的同步辐射应用有很大的局限性. 最初的光源都是同步加速器, 电子的能量是变化的, 只有停在高能端的时间可以利用同步辐射. 更重要的是, 那些加速器的主要功能是加速电子以进行高能物理实验, 对于加速器的所有者, 同步辐射是一种有害但无法摆脱的副产品, 它既阻碍电子能量提高, 增大运行成本, 又会作用于高能物理探测器形成无用数据, 即实验的 “本底”, 同步辐射实验是无奈之余的废物利用. 同步辐射实验站的工作状态称为寄生 (parasitic) 运行, 实验用户只能被动地等待别人的赐予, 对机器参数的选择没有发言权. 这大大限制了同步辐射应用的水平.

这种情况很快有所改变. 除了 “寄生用户” 的呼声之外, 另一个重要因素是粒子储存环的出现. 储存环是结构特征与同步加速器相似、但 “不加速 (可能是加速后停止加速) 的加速器”, 能让粒子束在环内以不变的能量、沿着固定的轨道稳定运行相当长的一段时间. 以前的高能物理实验大多采用 “加速粒子束 → 引出 → 轰击静止靶” 的方式, 而储存环 (此时称为粒子对撞机) 能够实现双束高速持续对撞, 使粒子反应的有效作用能明显增大.

显然, 电子储存环非常适合担任同步辐射源. 它能无间断连续供光至少数小时, 其间电子能量和弯转磁场强度保持不变, 电子轨道位置稳定, 因此同步辐射的光学特性和束团尺寸等几何特性也是高度稳定的, 唯一随时间变化的主要参量是束流强度. 束流强度一般以数小时为半衰期缓慢地单调衰减, 这种衰减对实验的影响不难通过精确测量修正. 所以, 除了前述多种特性之外, 电子储存环提供的同步辐射还具有高稳定性的优点.

1968 年, 两台专门为同步辐射研究服务的电子储存环开始运行, 一台是美国威斯康星 (Wisconsin) 大学的 "大力神"(Tantalus), 能量 240MeV; 另一台是日本东京大学的 SOR 环 (Synchrotron-Orbital-Radiation ring)(400MeV)[1]. 同步辐射专用储存环这种新生事物的诞生意味着同步辐射源起步阶段的结束和大发展阶段的开始.

1.1.3　同步辐射源发展的第一波热潮

自第二次世界大战以来, 有一定实力 (或潜力) 的国家或地区纷纷投入巨额公共资金, 兴建、运行大型科学装置, 将其视为发展自身实力的战略的重要组成部分, 这样的国家或地区越来越多. 因为同步辐射集众多宝贵的品质于一身, 它的应用遍及几乎所有学科领域, 有非常广泛的用户群, 同步辐射研究不仅能提高基础科学研究的水平, 层出不穷地产生新成果, 而且能有力地推动技术科学的进步, 促进学科之间的交流与新兴学科的成长, 所以, 同步辐射源自然地成为这种大型科学装置的条件优越的候选者.

同步辐射源发展的第一波热潮始于 20 世纪 70 年代.

从美国国家科学基金会 1972 年会议到我国 1978 年全国科学大会, 来自不同学科领域的学者在各国类似的战略研讨会上都高度评价同步辐射对科学发展的意义, 建议迅速建设或者增建同步光源. 很快, 兴建同步辐射光源、开展同步辐射应用成为席卷世界的热潮. 大多数发达国家自然不甘人后, 若干发展中国家也跃跃欲试. 设计建造同步辐射光源的理论和技术应时而进, 飞速发展. 十几年间, 建造光源的计划纷至沓来, 妙招迭出; 新光源调试进展的消息此呼彼应, 捷报频传. 这一时期建成的光源可以按两种方式分类.

第一种分类法基于该加速器装置的首要目的. 一类是以高能物理实验为主的兼用光源, 可以是储存环或同步加速器, "兼用" 可以是同时 (同步辐射寄生运行) 或分时 (有同步辐射专用时间). 这类同步辐射源后来称为 "第一代光源", 其中不少是担任正负电子对撞机的储存环, 往往本来已在运行或在建造中, 由于形势发展, 添加了提供同步辐射的功能, 不失为建设新光源的捷径. 第一代光源的历史功绩是不容磨灭的. 另一类是后来称为 "第二代光源" 的同步辐射专用光源, 当时的典型设计以利用弯转磁铁产生的同步辐射为主. 它们都是电子储存环, 在设计时的优化目标就是充分用好同步辐射, 一般有较小的束流截面、较高的流强, 能安装较多的光束线和实验站. 专用光源为用户提供了更方便、更广阔的舞台.

第二种分类法基于重点利用的同步辐射波段, 按运行电子能量 E 的高低划分. 一类是 $E \geqslant$2GeV 的高能光源 (X 射线源), 重点是 X 射线波段, 尤其可提供较强的硬 X 射线; 另一类是中低能光源 (真空紫外光源), $E \leqslant$1GeV, 重点是真空紫外和软 X 射线波段. 特征波长的计算公式即式 (1.1) 说明了电子能量与弯转磁铁产生的辐射频谱的关系. 要强调说明的是, 虽然同步辐射的频谱在低能段延伸得很远, 但

在 $\lambda > 10\lambda_c$ 范围内的辐射功率不足光束总功率的 5%, 如果某台高能光源有很多条光束线用于真空紫外波段, 不仅表现为辐射功率的浪费, 而且光的高能成分成为光束线前级光学元件的有害的热负载, 增加了光束线建设的难度. 与中低能光源相比, 利用同样的真空紫外光, 高能光源的光束线造价较高, 而它提供的同步辐射的偏振度却较低. 所以, 在考虑光源布局时, 美国、苏联、日本和西欧都在邻近地区, 甚至同一科研单位内同时或先后建设高能光源和中低能光源, 两者各有分工、互相补充, 以保证同步辐射研究能力的有效合理利用.

到 20 世纪 80 年代末, 同步辐射源的队伍已蔚为壮观, 例如：

高能物理装置兼用光源：美国斯坦福 (Stanford) 直线加速器中心的 SPEAR, 能量为 3GeV, 曾在 X 射线波段的同步辐射应用中长期处于领先地位; 斯坦福的高能对撞机 PEP 也曾降低能量到 8GeV 运行, 兼任强 X 射线源; 另外还有康奈尔大学的 CESR(4~8GeV), 苏联新西伯利亚 (Novosibirsk) 的 VEPP-2M(700MeV)、VEPP-3(2GeV) 和 VEPP-4(5~7GeV), 德国汉堡的 DORIS(5GeV) 和波恩的 ELSA(3GeV), 意大利弗拉斯卡蒂的 ADONE(1.5GeV), 法国奥赛 (Orsay) 的 DCI(1.8GeV), 瑞典隆德 (Lund) 的 MAX-1(550MeV), 我国的北京正负电子对撞机 BEPC(2.2GeV) 等.

同步辐射专用光源：在前文提到的美国 Tantalus 和日本 SOR 环之后, 法国奥赛的 ACO, 能量为 540MeV, 是欧洲的第一台专用光源. 英国 Daresbury 的 SRS (2GeV) 是世界上第一台专用的 X 射线源. 另外, 还有美国布鲁克黑文 (Brookhaven) 国家同步光源 (NSLS) 的 VUV 环 (750MeV) 和 X 射线环 (2.5GeV), 威斯康星大学的 Aladdin 环 (1GeV); 日本筑波 (Tsukuba) 高能研究所 (KEK) 的光子工厂 (Photon Factory)(2.5GeV), 同在筑波的电工技术所 (ETL) 的 TERAS(800MeV), 冈崎 (Okazaki) 的 UVSOR(750MeV); 德国柏林的 BESSY-1(800MeV), 苏联莫斯科的西伯利亚 -1(450MeV) 和西伯利亚 -2(2.5GeV), 我国合肥的 HLS(800MeV), 印度印多尔 (Indore) 的 INDUS-1(450MeV) 等.

其中, 我国分别建于北京和合肥的两台光源在 20 世纪 80 年代末先后出光, 前者是第一代的 X 射线源, 后者是第二代的真空紫外光源, 构成南北呼应的布局.

1.1.4 同步辐射源发展的第二波热潮

20 世纪 80 年代中期, 两个因素影响了同步辐射源的设计观念.

因素之一是用户的需求. 随着科学的发展, 人类对自然规律的探求日益深入和细化, 用户越来越希望获得高亮度的同步辐射. 因素之二是粒子加速器技术的进步, 特别是插入元件(insertion device) 的诞生及其在 SPEAR 等装置上非常成功的试用.

所谓插入元件, 指在加速器中原来并未放置磁铁的直线节内安装的一种能产生空间交变磁场的元件. 在最常见的平面型插入元件中, 上下相对的多个磁极沿束流

轨道周期性排列, 磁场垂直于弯转平面, 而符号和大小以类似三角函数的形式交替变化. 在这种磁场中, 束流必将以很小的振幅左右扭摆, 蜿蜒前进, 在每对磁极中都向前方发出同步辐射. 束流扭摆轨迹相对于无插入元件时的直线轨道的最大摆动角与同步辐射光锥半顶角 $\theta_{1/2}$ 的比值称为插入元件参数K, 它的大小对向前汇聚的辐射的性质有重要的意义.

如果 $K \leqslant 4$, 也就是插入元件峰值磁场不太强, 而且磁场周期较短, 束流的摆动角相当小, 电子在不同位置发出的光锥充分地相互重叠, 由于磁场的周期性而产生干涉作用, 只有满足谐振条件的特定波长的光才会被加强, 其他波长的光则减弱. 这样的插入元件称为波荡器(undulator). 波荡器一般有足够多的周期数以保证干涉的效果, 使辐射的功率集中在几条谐振谱线附近. 所以, 波荡器辐射是亮度很高的准单色光, 其亮度能比普通的同步辐射高上千倍. 它的第 n 次谐波的波长 λ_n 可由下式计算：

$$\lambda_n = \frac{\lambda_{\mathrm{u}}}{2n\gamma^2}\left(1 + \frac{K^2}{2} + \gamma^2\theta^2\right) \tag{1.6}$$

式中, λ_{u} 为波荡器磁铁周期的长度; γ 仍为电子相对质量; θ 为光线与波荡器中心轴线的夹角. 指向正前方 ($\theta \approx 0°$) 的中心光锥的辐射最强, 它只含有 n 是奇数的奇次谐波.

反之, 如果 K 是较大的数, 说明束流摆动角远大于 $\theta_{1/2}$, 电子沿插入元件全程发出的光散开, 基本上不发生相互干涉, 只有功率的叠加. 这样的插入元件称为扭摆器(wiggler). 扭摆器辐射仍然有连续、平滑的频谱, 因为磁场一般较强, 所以有较高的辐射功率和较短的特征波长, 亮度的提高则大致与有效磁极对的数目成正比.

显然, 这两种插入元件各有所长, 均能使同步辐射 “如虎添翼”. 人们自然地期待新光源的设计将使插入元件获得更充分的利用. 于是, 一种新的光源类型应运而生. 这类同步辐射源被称为 “第三代光源”, 它们是以利用插入元件、尤其波荡器产生的辐射为主的专用光源, 以高亮度为主要特征, 将成为人类探索自然奥秘的更锐利的武器. 在这种新设计观念的推动下, 兴建新光源的 “第二波” 热潮在 20 世纪 90 年代再度席卷全球.

对于第三代光源, 基于重点应用波段的分类原则仍然适用, 但涉及电子能量的划界标准有所改变. 此时主要针对波荡器辐射的基波 ($n = 1$), 依据的公式是式 (1.6) 而不是式 (1.1), 因为用常规技术制造的波荡器的磁铁周期长度 λ_{u} 大致为厘米量级, 不难估算出光的不同谐振波长对电子能量 E 的要求. 不仅低能光源难以得到波长很短的基波辐射; 由于 λ_{u} 过长必使周期数减少, K 不宜过大, 高能光源也无法在长波频段提供高亮度的同步光. 在第二波热潮的初期, 同步辐射界公认的标准是：第三代真空紫外 (及软 X 射线) 光源的 $E \leqslant 2\mathrm{GeV}$, 第三代硬 X 射线源的 $E > 5\mathrm{GeV}$.

第二波热潮从 20 世纪 90 年代延伸到 21 世纪初, 许多先进的同步辐射装置成为各国家或地区新的科学研究中心. 例如:

高能第三代光源 (硬 X 射线源): 法国格勒诺布尔 (Grenoble) 的欧洲同步辐射装置 ESRF(6GeV)、美国阿尔贡 (Argonne) 的 APS(7GeV) 和日本兵库 (Hyogo) 县的 SPring-8(8GeV). 这三台高能光源规模宏大, 技术先进, 体现了欧洲、美国、日本三家的经济实力. 图 1.2 以 APS 为例, 显示了 X 射线亮度随第三代光源建设而达到的新高度.

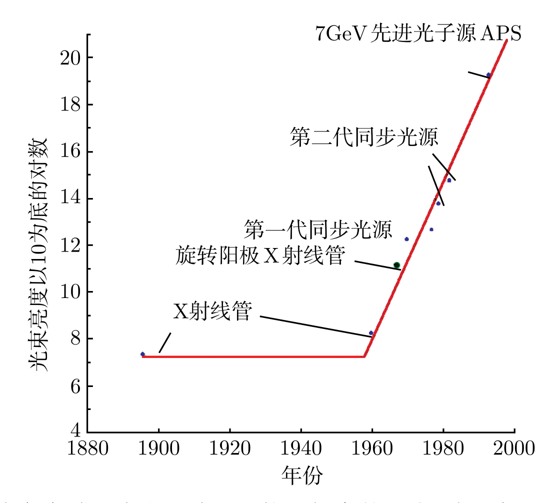


图 1.2 X 射线亮度随同步光源建设而快速提高的历史, 大约每 10 年 3 个数量级

低能第三代光源 (真空紫外光源): 美国伯克利 (Berkeley) 的 ALS(1.9GeV)、意大利的里雅斯特 (Trieste) 的 ELETTRA(2GeV)、德国柏林的 BESSY-2(1.7GeV)、瑞典隆德的 MAX-2(1.5GeV)、韩国浦项 (Pohang) 的 PLS(2GeV) 和我国台湾新竹的 TLS(1.3GeV).

2001 年在瑞士苏黎世附近建成的 SLS 是第一台中能第三代光源, 电子能量 2.4GeV, 这支队伍此后不断壮大, 详见 1.1.5 节第一个趋势.

同步辐射源建设新热潮的另一个特点是多样性. 十多年间建成的同步光源不仅数量多, 类型也多姿多彩:

仍有新建的电子对撞机担任兼用光源, 如意大利弗拉斯卡蒂的 DAΦNE, 510MeV.

仍有不少第二代光源, 它们的亮度并不特别高, 但足以为许多同步辐射用户服务, 如美国路易斯安那州的 CAMD(1.3GeV), 德国卡尔斯鲁厄 (Karlsruhe) 的 ANKA(2.5GeV); 此外, 法国奥赛的 Super ACO (800MeV) 和巴西坎皮纳斯 (Campinas) 的 LNLS-1 (1.35GeV) 被有些人称为第三代光源, 但笔者以为, 它们的设计体

现了高亮度光源的一些观念, 但并不充分, 主要参数的指标并未达到相应的标准, 仍应算作第二代.

有高能物理实验装置 "退役" 后改造而成的专用光源, 如美国斯坦福的 SPEAR-3(3GeV), 德国汉堡的 DORIS-3(4.5GeV) 和日本 KEK 的 PF-AR(6.5GeV), 按照性能指标, 前者可称为第三代, 后两台属于第二代.

有原来在发达国家运行多年, 退役后移植到发展中国家并加以改进而成的新光源, 如新加坡从德国移植的 Helios-2(700MeV) 和泰国从日本移植的 SiamPS(1GeV).

有采用超导弯转磁铁、周长很短的 "紧凑型" 第二代光源, 如日本广岛大学的 HiSOR(700MeV), 还有刚才提到的 Helios-2.

还有为自由电子激光研究设计的专用光源, 这种储存环有极长的直线节, 如美国迪克 (Duke) 大学的 FEL 环 (1GeV) 和德国多特蒙德的 DELTA(1.5GeV).

这一波热潮现在仍在继续, 近期出现的一些新趋势值得重视.

1.1.5 当今世界同步辐射源的发展趋势

当今世界上, 同步辐射源已成为数量最多的在线运行大型科学装置. 在 21 世纪最初二三十年内, 人们普遍预期, 若干学科领域如生命科学、材料科学、能源科学、环境科学和信息科学技术等将发生影响深远的重大突破. 同步辐射是一种先进的研究手段, 它正在这些领域发挥重要作用, 高水平的全球性科学期刊每年都在发表新的例证. 作为多学科共用的实验平台, 同步辐射源在现代科学技术发展中的重要地位不仅早已为科学界所公认, 也逐渐得到社会和各国政府的认同.

本章 1.3 节将列举主要参数, 并以尽量简洁的文字向读者介绍目前国际上在运行和在建的同步辐射源, 其中包括基于环形加速器的第一、二、三代光源, 也包括一些基于直线加速器的光源, 主要是正在建设的一批短波长自由电子激光装置. 据笔者的不完全统计, 全世界有 21 个国家现在拥有或即将拥有加速器驱动的大中型同步辐射源, 其中运行装置近 50 台, 在建装置约 20 台.

从该简介中可以看到, 世界上同步辐射源的发展有如下趋势.

1. 储存环型第三代光源是近年新光源建设的主流, 中能光源尤其引人注目

与十几年前必在 6GeV 以上高能区或 2GeV 以下低能区两者中择一不同, 继瑞士的 SLS 之后, 电子能量选在 2.4~3.5GeV 能区的一批第三代光源拔地而起, 如加拿大萨斯卡通 (Saskatoon) 的 CLS(2.9GeV)、英国南牛津郡 (South Oxfordshire) 的 DIAMOND(3GeV)、法国巴黎近郊的 SOLEIL(2.75GeV)、澳大利亚墨尔本附近的 Boomerang 环 (3GeV) 和我国的上海同步辐射装置 SSRF(3.5GeV). 西班牙、亚美尼亚和我国台湾也在建设或计划建设能量为 3GeV 的第三代光源. 这一批建设较晚、技术先进的中能第三代光源形成了阵容庞大的新潮流, 我国的 SSRF 在其中

能量最高, 建成后将在世界上处于重要地位.

按重点应用波段分类, 中能第三代光源属于 X 射线源. 分析其电子能量选择的原因, 一是中能光源容易用波荡器产生高亮度的软 X 射线, 弯转磁铁辐射也含有丰富的硬 X 射线, 能兼顾两个波段的需求; 二是高精度插入元件的制造技术和利用波荡器辐射高次谐波的技术渐趋成熟, 根据式 (1.6), 若取较大的 n, 高能电子不再是获得高亮度硬 X 射线的必要条件. 所以中能第三代光源有较高的性能价格比. 换言之, 除了高能物理装置的改造以外, 暂时不会有再建能量在 6GeV 以上、耗资巨大的光源的需要, 日本 SPring-8, 美国 APS 和欧洲 ESRF 将在一段时间内保持同步辐射界 "三巨头" 的地位.

2. 光源的布局更趋于普及化

从前面的举例可以看到, 拥有同步辐射源的国家和地区的名单在不断加长, 瑞士、加拿大、新加坡、泰国和澳大利亚的光源已经建成, 约旦、西班牙和亚美尼亚的光源正在建设, 使光源的布点进入东南亚、大洋洲、中东、西南欧和高加索. 乌克兰、波兰、捷克和巴基斯坦也有兴建同步光源的设想. 有些相对不够发达的国家也有积极筹资建设光源的动机, 首先是看重同步辐射研究对发展本国科学技术、新兴工业, 特别是原始创新性科研的全面的推动作用, 还包括吸引人才和展示国家的形象.

与此同时, 发达国家的新光源建设也出现更分散的布局, 部分是出于中央政府的统筹考虑, 部分是因为地方政府、企业为了提升当地的长期科技实力而愿意参与投资. 日本和德国的这种趋势最明显. 如继日本广岛的 HiSOR 之后, 1.4GeV 的 SAGA-LS 已在九州岛佐贺 (Saga) 县运行, 仙台和名古屋的大学也发表过建设同步辐射源的计划. 而在已有光源相对密集的中西欧腹地、日本东京地区, 有些运行多年、技术较陈旧的光源也在陆续退役, 其中有些移植到其他国家, 这是一种广受欢迎的动向. 除了前文的举例, 又如德国柏林的 800MeV 储存环 BESSY-1, 正在联合国教育、科学及文化组织赞助及许多学者热情支持下移植到约旦, 起名为 SESAME(与 "芝麻" 一词同形), 希望它有助于打开中东和平之门.

3. 对 "第四代光源" 的探索在多方位地推进

"什么是第四代光源" 的问题曾引起见仁见智的广泛争议, 正逐渐趋同的看法是：第四代光源的主要特征是高度相干的辐射, 其亮度远高于第三代光源, 同时还可能有脉冲极短、平均功率高等优点. 以加速器技术的进步为基础, 更先进的光源将为同步辐射已经很广阔的应用领域带来再一次革命性的拓展, 对 21 世纪科学研究和实用技术的发展产生深远的影响.

新一代光源可能的选型包括：短波长自由电子激光, 能量回收直线加速器驱动

的光源, 衍射极限型储存环光源, 或者红外相干光源.

近年来, 射频直线加速器 (radio frequency linear accelerator, RF Linac) 驱动的短波长自由电子激光装置异军突起, 成为光源建设的重要分支. 高品质的电子束穿过这种装置 (其中包含相当长的波荡器) 可以产生自由电子激光, 与波荡器辐射比较, 相似的是它的频谱功率也集中在特定谐振波长附近, 不同的是多数电子发光的相位大致趋同, 所以自由电子激光具有高度相干性、极高的峰值亮度、脉冲时间极短等突出的优点, 并且波长可设计和/或可调, 对科学研究和国防建设有巨大的价值, 被多数科技先进国家提到战略高度予以重视. 所谓高品质束流, 指束流的电荷数足够多、束团长度极短 (峰值流强很高), 并且这些电子的能量、空间位置和运动方向的差异必须极小. 提高束流品质是生成自由电子激光的主要难点, 辐射的波长越短, 要求越严.

储存环电子束的品质相当高, 可以担任深紫外或更长波段的自由电子激光源, 但是受到许多因素的局限, 如必须有特别长的直线节, 光与电子的强烈相互作用会降低束流品质, 甚至可能使束流难以继续储存. 与此对照, 20 世纪 90 年代, 射频直线加速器技术在高亮度微波电子枪、用磁场实现束团长度压缩、高品质束流传输等方面取得一系列重大进展, 束流的品质渐臻佳境, 可以远优于储存环束流, 而且直线加速器束流 “一次性” 通过有关装置, 无须担心种种效应对储存运行的影响, 所以更具备生成短波长自由电子激光的潜质. 此后, 相关的理论和装置制造技术同步迅速发展, 高增益谐波放大 (high gain harmonic generation, HGHG) 和自放大自发辐射 (self amplified spontaneous emission, SASE) 作为实现短波长自由电子激光的两种理论途径都在实验中获得验证, 更确定了这种新型光源的地位.

现在, 短波长自由电子激光已成为第四代光源的主攻方向, 尚存的技术难点和疑点正在实践中逐步解决. 世界上有约 10 台大中型装置正在建设中, 投资最大、能量最高的是美国斯坦福的 LCLS, 在德国汉堡的欧洲 X-FEL 和日本兵库县的 SCSS, 都是 SASE 型硬 X 射线装置, 再次显示了美国、欧洲、日本的实力. 我国瞄准该主攻方向的项目 —— 基于直线加速器的两级 HGHG 型软 X 射线实验装置即将在上海启动[7].

采用微波电子枪等先进技术的直线加速器能产生高品质的电子束, 适于生成自由电子激光, 但使用之后束流品质下降, 不宜于长期保存、重复利用. 能量回收直线加速器(energy recovery linac, ERL) 驱动的光源是针对这一情况的对策, 不保留束流, 但回收、循环使用它携带的能量. 所谓能量回收, 指让使用过的束流再次穿过直线加速器, 但处于减速相位上, 于是束流把能量 “返还” 给加速管中的电磁场, 自身变成低能束流, 然后才被废弃. 这一技术已由实验证明可行. 而束流的返程是水平总弯转角为 360°, 相当长的束流传输线, 从途中的弯转磁铁和放在长直线节的插入元件中可以引出很多条光束线. 返程束流的品质仍相当高, 能产生高质量的同

步辐射, 也可以依次 (串联式) 或分时地 (并联式) 通过几个波长不同的自由电子激光装置, 使这台光源的频谱更加宽广.

因此, ERL 型光源有三大优点：节能, 这对提高平均功率尤其重要, 如采用超导加速结构, 可将维持加速电场所需的能量降到最低; 可供许多用户同时使用; 废弃的是低能束流, 对环境的伤害小. 有的学者认为, ERL 兼有直线加速器与储存环二者之长, 兼顾高效能与经济性, 所以大有前途. 美国和欧洲的多家实验室都在积极研制基于超导 ERL 的新型光源, 我国也有科学家建议在北京开展 ERL 型光源的预研究.

衍射极限型储存环光源是沿着前几代光源发展的方向继续前进将达到的一个新的里程碑. 它使束流横向尺寸继续减小, 直到束流发射度 (含义见 1.2.1 节) 小于或接近所用波长的 $1/(4\pi)$, 此时不仅亮度提高到了光的衍射现象规定的极限, 而且整个束流的同步辐射将犹如从点光源发出的单束光, 表现出充分的横向空间相干性, 在探索物质微观世界的有序结构方面有很强的潜力. 瑞典 MAX 实验室和美国 NSLS 的科学家们提出了这种光源的设计方案, 能在真空紫外和部分软 X 射线波段达到衍射极限.

第四种可能的选型是红外相干光源. 它的束团长度短于或近似于波荡器辐射的谐振波长, 因此许多电子发光的相位基本一致, 产生的辐射有极好的纵向相干性, 其典型波长为 0.3mm 左右, 光波频率在 10^{12}Hz 即太赫兹量级. 有些物理学家认为, 太赫兹辐射是尚没有高亮度光源的空白波段, 应用价值很高. 储存环和直线加速器都可以驱动这种光源. 美国伯克利的 LBNL 实验室有建造太赫兹辐射专用 800MeV 储存环的计划, 弗吉尼亚州的杰弗逊 (Jefferson) 实验室在基于 ERL 的太赫兹光源研究中处于领先地位.

4. 绝大多数现有的大型同步辐射源将继续发挥作用并不断改进

首先应当指出, 尽管以短波长自由电子激光装置为代表的第四代光源有突出的优点, 与现有光源相比, 它的缺点是波长可调性受到局限, 投资巨大而能同时使用一台装置的用户较少, 相关的实验技术也有待发展. 所以, 在可预见的将来, 就接待用户数和完成课题数而言, 储存环型同步辐射源仍将毫无疑问的是大型光源的主流.

现有光源中, 第一代光源的数量比二十年前已大为减少, 还将继续下降, 主要原因是这些高能物理装置将逐渐完成其设计使命, 有的将关闭, 有的将改造成专用光源.

其他光源中的大多数将以提高运行可靠性、光束的稳定性、光的亮度、光源的供光能力 (流强对时间的积分)、实验站的数量和研究水平等为目标不断改进. 有些第二代光源通过一定程度的硬件改造, 或在移植的同时改造, 可使性能大幅度提高, 以致相当接近第三代光源的水平. 日本的光子工厂和 UVSOR, 德国的 BESSY-1 移

植到中东的 SESAME, 都是改造成功的范例. 同时, 许多拥有第三代光源的实验室也在一边积极参与对新型光源的探索, 一边推出原有光源的升级改造方案, 这既是为了提高本实验室的同步辐射研究能力, 也是为了引导加速器技术与时俱进的世界潮流, 保持自己传统的国际地位. 以美国为例[8], 2003 年, 能源部科学局的报告《未来的科学装置 —— 二十年展望》按一定的标准选出 28 个 “重要项目”, 除了斯坦福的 LCLS 和布鲁克黑文的 NSLS-2 之外, ALS 和 APS 对原有储存环的大规模改造也名列其中.

加速器技术的新发展既是更先进光源的基础, 也是现有储存环型同步辐射源改造升级的内容. 近年来值得注意的新技术有：top-up injection (直译为 “近顶注入”, 意译为 “准恒流运行”) 包含精密监测、信号实时处理、反馈和振动源控制等在内的使束流轨道保持高度稳定的技术, 利用高次谐波产生短波长波荡器辐射、超导波荡器和真空室内的微型波荡器等先进的插入元件技术, 从超导弯转磁铁引出光束线的技术, 小孔径、高梯度的组合型磁铁制造技术, 利用扭摆器阻尼横向振荡、降低束流发射度的技术, 高次谐波腔等束团长度控制技术, 以及相关的光束线技术、真空技术、磁场测量技术、准直技术等.

同步辐射源光辉夺目而相对较短的发展史远远没有结束. 在新的世纪里, 随着人类认识自然和改造自然的能力空前增强, 它将创造更大的辉煌.

1.2　同步辐射源的工作原理

1.2.1　电子储存环

大中型粒子加速器是同步辐射源的主体, 本节简单介绍它们的工作原理[6,9~12]. 考虑到读者主要是同步光的使用者, 而不是加速器专业人员, 本节的内容类似于相关知识的手册, 将扼要地说明物理概念, 列出主要公式, 供读者需要时参考.

1.1 节已谈到, 大多数在运行的同步辐射源是电子储存环. 1.2.1 节是本节的重点, 讨论储存环束流物理的若干基本问题, 占有较大的篇幅. 在储存环中回旋的电子束必须具有相对论性, 所以向环中注入的束流应来自另一台称为 “注入器”(injector) 的加速器, 电子直线加速器和电子同步加速器是储存环注入器最常选用的两种机型, 自身也有可能担任同步辐射源. 1.2.2 节 ~1.2.4 节分别针对射频直线加速器、增强器 (booster, 指用作注入器的电子同步加速器) 和在加速器之间起连接作用的束流传输线进行介绍.

1. 坐标系和形容粒子状态的参量

从储存环和类似的环形加速器的坐标系开始, 坐标系的三个坐标轴相互正交. 见图 1.3, z 轴沿着参考轨道或其切线指向束流前进方向; x 轴在水平面内, 与 z 轴

垂直, 指向环外; y 轴垂直于轨道平面, 指向上方. ρ 是轨道在此处的弯转曲率半径.

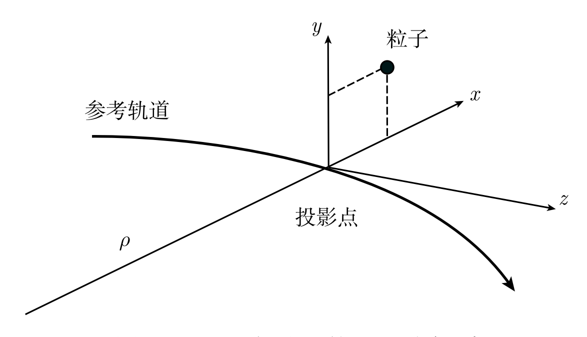


图 1.3 环形加速器的 xyz 坐标系

图 1.3 中标出了粒子位置对参考轨道的投影点, 该点是三个坐标轴的交点. 粒子的纵坐标 z 是从某个 "起点" 沿该轨道测量到这一投影点的路程长度, 单位一般用 m.

横向指与 z 轴正交的方向, 包括 x 方向 (水平方向) 和 y 方向 (垂直方向). 不特指某个横向时, 用 u 代表 x 或 y. 粒子轨迹 $u = u(z)$ 是 z 的函数. 符号 "$'$" 代替 $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}$, 即对 z 的微商. u' 正比于横向动量 p_u, 是坐标 u 沿前进方向的变化率, 或者说轨迹与 z 轴的夹角.

两个横向共四个状态变量, 即 x, x', y 和 y'.

纵向指束流前进方向, 共两个状态变量. 本节选用的变量是粒子对同步粒子 (其含义见纵向运动部分) 的纵向相对位置 z_{d} 和粒子的动量相对偏差 δ. 二者的定义为

$$z_{\mathrm{d}} = z - z_{\mathrm{s}}, \quad \delta = \frac{p - p_0}{p_0} \tag{1.7}$$

式中, z_{s} 为同步粒子的 z 坐标; p 为粒子的动量; p_0 为束流的标称动量.

束流集体的状态用 $\langle f\rangle$ 和 σ_f 描述. f 代表某个粒子状态变量, 符号 $\langle f\rangle$ 代表对束团中全部粒子的 f 求平均, σ_f 代表 f 的均方根 (rms) 偏差, 定义式为

$$\langle f\rangle = \frac{1}{N_{\mathrm{e}}}\sum f, \quad \sigma_f = \sqrt{\langle(f - \langle f\rangle)^2\rangle} \tag{1.8}$$

式中, $\sum$ 表示对束团全体粒子求和; N_{e} 为粒子总数. $\langle f\rangle$ 可理解为束团质心在相空间中的坐标; σ_f 称为相空间中的束团尺寸, 其值越小, 粒子的一致性越佳.

2. 储存电子束的横向运动

横向运动的主要课题是如何约束电子的轨迹, 使横向变量 u 和 u' 的变化表现为稳定的振荡.

讨论粒子横向运动时, 采用如下约定 (适用于绝大多数同步光源):

可以暂不考虑粒子能量的变化和外加电场的作用, 假定粒子的动量不变, 外加场是恒定的磁场; 束流弯转时的参考轨道是平面曲线, 保持在 $y=0$ 的水平面 (称为弯转平面) 内; 若不考虑磁场误差, 弯转平面是磁场的对称面, 该平面内磁场只有 B_y 分量.

磁刚度 (magnetic rigidity)$(B\rho)_0$ 正比于束流标称动量, 反映束流对磁场强迫其弯转的 "抗拒能力"; 将磁场强度及其对位置的各阶偏微商除以 $(B\rho)_0$, 得到的磁场参量可以反映磁场对这个束流的轨迹的 "驾驭能力". 对于相对论性电子, 磁刚度的定义式为

$$(B\rho)_0=\frac{p_0}{e}=\frac{E_0}{ec}=\frac{E_0}{0.299\ 792\ 5} \tag{1.9}$$

式中, E_0 为束流标称能量, 数值公式中以 GeV 为单位, $(B\rho)_0$ 的单位是 T·m.

描述磁场特征的三个主要参量的定义分别为

$$\frac{1}{\rho}=\frac{B_{y0}}{(B\rho)_0},\quad K=\frac{1}{(B\rho)_0}\left(\frac{\partial B_y}{\partial x}\right)_0,\quad \lambda=\frac{1}{(B\rho)_0}\left(\frac{\partial^2 B_y}{\partial x^2}\right)_0 \tag{1.10}$$

三个参量依次是规格化的二极场强度、四极场强度和六极场强度, 其单位分别为 m^{-1}, m^{-2} 和 m^{-3}. 各式中, 磁场 B_y 及其对 x 的偏微商都在 z 轴上 $(x=y=0)$ 取值, 所以都标注下标 0, 它们反映磁场对电子位置即对横向坐标 x 及 (根据麦克斯韦方程) 对坐标 y 的依赖关系, 参量自身则仅是纵向位置 z 的函数.

采用以上定义, 在三个常用假设 ——"线性假设"(假定粒子的 u, u' 和 δ 都是小量, 可忽略其高次幂, 只保留线性项)、"单粒子假设"(假定粒子相互间、束流与环境间的作用远小于外加磁场的作用, 予以忽略) 和 "理想场假设"(假定外加磁场完全符合设计要求, 忽略其缺陷) 皆成立的条件下, 环形加速器中粒子横向运动的二阶线性微分方程为

$$x''+\left(K+\frac{1}{\rho^2}\right)x=\frac{\delta}{\rho} \tag{1.11}$$

$$y''-Ky=0 \tag{1.12}$$

以上三个假设皆成立时, x 方向和 y 方向的横向运动之间没有耦合.

轨道有弯转时, 粒子的动量偏差 δ 影响 x 方向的轨迹, 这称为色散.

x 方向的运动可以分解成振荡项 x_{osc} 与色散项的和, 后者包含常数 δ. 于是, x_{osc} 满足的运动方程与 y 方向的方程在形式上可以写成统一的标准齐次方程

$$u''+F_u(z)u=0 \tag{1.13}$$

式中, $u=x_{\mathrm{osc}}$ 或 y; $F_x=K+\dfrac{1}{\rho^2}$, $F_y=-K$.

上述方程中起作用的磁场参量只有二极场 $1/\rho$ 和四极场 K, 这两种参量在全环的分布称为环形加速器的 Lattice. 从横向运动方程的角度, 加速器中的元件无非三种：弯转磁铁 ($1/\rho \neq 0$)、四极磁铁 ($1/\rho = 0$, $K \neq 0$) 或者漂移段 ($1/\rho$ 和 K 都是 0).

利用三个特殊函数 —— 两个横向的 Beta 函数β_x 和 β_y, 水平方向色散函数(dispersion, 有些学者写为 D)η, 横向运动二阶微分方程的解具有解析公式的形式. 这三个函数可统称为 Lattice 函数或机器函数 (machine function), 它们的量纲都是长度, 单位为 m.

储存环的每个 Lattice 函数都是某个以 z 为自变量的二阶微分方程的周期解, 其共同点是：都是位置 z 的连续函数, 一般可以对 z 求微商; 都是以环的周长 L 为周期的周期函数, 函数的分布表现出与环的磁场结构一致的超周期性 (指全环的 Lattice 由某种磁铁组合重复数次而形成) 和对称性; 其微分变化规律依赖于当地的磁场参量, 而函数的数值又与全环的 Lattice 关联. 所以, Lattice 函数分布既充分体现粒子横向运动的特征在环中是因地点而异的, 也反映了全环的横向聚焦特性.

色散函数 $\eta(z)$ 满足的微分方程为

$$\eta'' + \left(K + \frac{1}{\rho^2}\right)\eta = \frac{1}{\rho} \tag{1.14}$$

所以 $x = \delta\eta$ 是方程 (1.11) 的周期解, 称为偏能 (off-energy, 或 off-momentum) 粒子的闭合轨道 (closed orbit), 又称为粒子轨迹的色散项.

齐次方程 (1.13) 的通解可以用矩阵形式表述. 设 z_1 和 z_2 是粒子轨道上的两点, 粒子在这两点之间的运动规律服从方程 (1.13), 它在 z_1 点的 u 方向状态变量是 u_1 和 u_1', 则它在 z_2 点的状态变量可以通过矩阵乘法得到, 即

$$\begin{pmatrix} u_2 \\ u_2' \end{pmatrix} = M_1^2 \begin{pmatrix} u_1 \\ u_1' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_1' \end{pmatrix} \tag{1.15}$$

矩阵 M_1^2 称为从 z_1 到 z_2 的传输矩阵. 物理规律由运动方程规定后, 传输矩阵的矩阵元代表从 z_1 到 z_2 的所有元件, 确定了粒子初始状态与终点状态的单值线性变换关系.

对于环形加速器, 从环中任意点 z 开始, 环行一周, 再到 z 点结束的传输矩阵称为 z 点的一周传输矩阵 $M_C(z)$. 矩阵 M_C 的所有矩阵元都是位置 z 的函数, 以环的周长 L 为变化周期, 并且与全环的 Lattice 关联.

Beta 函数 $\beta_u(z)$ 与另两个相关参数 α_u, γ_u 合称为 z 点的 Twiss 参数, 都是 u 方向的一周传输矩阵 $M_C(z)$ 的某种数学特征 (见式 (1.33)). 这三个参数及它们对 z 的变化率之间存在下列关系：

$$\beta_u\gamma_u = 1+\alpha_u^2 \quad \text{或} \quad \gamma_u = \frac{1}{\beta_u}\left(1+\alpha_u^2\right) \tag{1.16}$$

$$\beta_u' = -2\alpha_u \quad \text{或} \quad \alpha_u = -\frac{1}{2}\beta_u' \tag{1.17}$$

$$\alpha_u' = F_u\beta_u - \gamma_u \tag{1.18}$$

$$\gamma_u' = 2F_u\alpha_u = -F_u\beta_u' \tag{1.19}$$

前两式说明, γ_u 和 α_u 在一定意义上附属于 $\beta_u(z)$, 不是独立函数; 式 (1.16) 还说明 β_u 和 γ_u 必然同号, 实际上它们都恒大于 0; 后两式中的 F_u 的含义与式 (1.13) 相同, 所以 Twiss 参数的微分变化率受到 z 点当地的磁场参量的影响.

函数 $\beta_u(z)$ 满足的微分方程 (式 (1.18) 的另一种写法) 为

$$\frac{1}{2}\beta_u\beta_u'' - \frac{1}{4}\beta_u'^2 + F_u\beta_u^2 - 1 = 0 \tag{1.20}$$

利用函数 $\beta_u(z)$, 方程 (1.13) 的通解 u 可以写成

$$u = \sqrt{a_u\beta_u}\cos\varphi_u, \quad \varphi_u = \int_0^z \frac{\mathrm{d}z}{\beta_u} + \varphi_{u0} \tag{1.21}$$

式中, φ_u 称为横向振荡的相位; a_u 和 φ_{u0} 是两个任意的积分常数.

式 (1.21) 给出的 $u(x_{\text{osc}}$ 或 $y)$ 是粒子轨迹的振荡项. 对 z 微分, 就得到该轨迹的偏角

$$u' = -\sqrt{\frac{a_u}{\beta_u}}(\alpha_u\cos\varphi_u + \sin\varphi_u) = -\sqrt{a_u\gamma_u}\sin(\varphi_u + \arctan\alpha_u) \tag{1.22}$$

再微分一次, 将得到 $u'' = -F_u u$, 证明 u 确实是方程 (1.13) 的含有两个常数的通解.

综合色散项与振荡项, 粒子横向运动轨迹的完整的解析表达式为

$$x = \delta\eta + \sqrt{a_x\beta_x}\cos\left(\int_0^z \frac{\mathrm{d}z}{\beta_x} + \varphi_{x0}\right) \tag{1.23}$$

$$y = \sqrt{a_y\beta_y}\cos\left(\int_0^z \frac{\mathrm{d}z}{\beta_y} + \varphi_{y0}\right) \tag{1.24}$$

回到式 (1.21), 只考虑振荡项. 式中的常数 a_u 称为粒子运动的作用量 (action), 其量纲是长度, 正比于振荡的振幅的平方, 在运动中不变, 相当于该粒子横向振荡的 "能量", 有重要的物理意义. a_u 和粒子 u 方向状态变量 u, u' 的关系为

$$a_u = \frac{1}{\beta_u}[u^2 + (\alpha_u u + \beta_u u')^2] = \gamma_u u^2 + 2\alpha_u uu' + \beta_u u'^2 \tag{1.25}$$

式 (1.25) 是二维 u-u' 相空间中的椭圆方程. 这说明, 某粒子无数次通过环中的某地点, 它的状态 u, u' 在相空间中的对应点的集合是如图 1.4 所示的椭圆, 称

为相椭圆. 该椭圆的面积是 πa_u, u 的最大偏差是 $\sqrt{a_u\beta_u}$, u' 的最大偏差是 $\sqrt{a_u\gamma_u}$, α_u 则决定椭圆的倾斜方向与程度 (图示为 α_u 大于 0 的情况). 所以, 粒子的作用量 a_u 确定相椭圆的大小, 该地点的 Twiss 参数确定相椭圆的形状, 前者不随地点改变, 后者不因粒子而异.

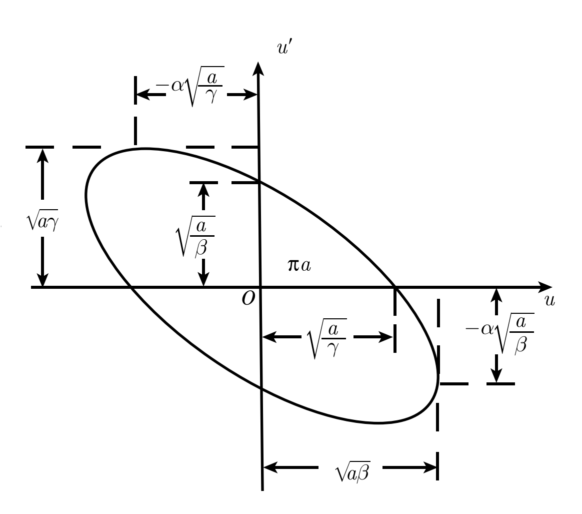


图 1.4　二维横向相空间中的相椭圆

环的 u 方向接受度定义为

$$a_{u\text{Acc}} = \left(\frac{A_u^2}{\beta_u}\right)_{\min} \tag{1.26}$$

式中, A_u 为环的孔径, 它以某种方式限制粒子在 u 方向的位置, 可能是真空室的半宽或半高; 下标 min 表示全环的最小值. 面积等于 $\pi a_{u\text{Acc}}$ 的相椭圆称为该环形加速器的接受度椭圆. 接受度的含义是：$a_u \leqslant a_{u\text{Acc}}$, 即在接受度椭圆之内的粒子才有可能存活.

式 (1.21) 中的另一常数 φ_{u0} 是粒子在某点 z_0 的振荡相位, 即该粒子振荡的初相. 相位 φ_u 随 z 单调增加, 增加的速率等于 β_u 的倒数, 因地而异, 对所有粒子却一视同仁. 初相的差别和相位变化使不同的轨迹既遵循相同的规律, 又表现出千姿百态.

任意粒子从 z_1 到 z_2 的相位增量称为这两点之间的 u 方向相移

$$\Delta\varphi_u = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}z}{\beta_u} \tag{1.27}$$

式 (1.15) 中传输矩阵 M_1^2 的四个矩阵元可以用相移 $\Delta\varphi_u$ 及 z_1 和 z_2 的 β_u, α_u 表示：

$$m_{11} = \sqrt{\frac{\beta_{u2}}{\beta_{u1}}}(\cos\Delta\varphi_u + \alpha_{u1}\sin\Delta\varphi_u) \tag{1.28}$$

$$m_{12} = \sqrt{\beta_{u1}\beta_{u2}}\sin\Delta\varphi_u \tag{1.29}$$

$$m_{21} = -\frac{1}{\sqrt{\beta_{u1}\beta_{u2}}}[(1+\alpha_{u1}\alpha_{u2})\sin\Delta\varphi_u + (\alpha_{u2}-\alpha_{u1})\cos\Delta\varphi_u] \tag{1.30}$$

$$m_{22} = \sqrt{\frac{\beta_{u1}}{\beta_{u2}}}(\cos\Delta\varphi_u - \alpha_{u2}\sin\Delta\varphi_u) \tag{1.31}$$

粒子 u 方向横向振荡固有频率与回旋频率的比值称为 ν_u (tune, 有些学者标记为 Q_u), 等于绕环一周的振荡相移除以 2π, 即

$$\nu_u = \frac{1}{2\pi}\oint\frac{\mathrm{d}z}{\beta_u} \tag{1.32}$$

式中, 加圆圈标记的积分号表示沿环绕行一圈的积分, 积分结果不依赖于积分的起点.

环行一周的相移是 $2\pi\nu_u$, 作为式 (1.28)~ 式 (1.31) 的特例, 一周传输矩阵 $M_C(z)$ 为

$$M_C(z) = \cos(2\pi\nu_u)\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \sin(2\pi\nu_u)\begin{pmatrix} \alpha_u & \beta_u \\ -\gamma_u & -\alpha_u \end{pmatrix} \tag{1.33}$$

这是 z 点的 Twiss 参数和一周传输矩阵的关系. 根据此式, 求出环形加速器的一周传输矩阵之后, 可以计算一周振荡相移和 z 点的 Twiss 参数. 假如该矩阵的迹的绝对值 $|m_{11}+m_{22}| \geqslant 2$, β_u 等参数不是实数, 称为 u 方向不存在横向振荡的稳定解. 两个横向振荡都有稳定解是环形加速器设计必须满足的最低限度的要求.

ν_u 是横向振荡的重要物理量, 设计环形加速器时必须谨慎选值, 目的之一是避免外加场的扰动与粒子的横向振荡发生共振. 发生这种共振的条件是

$$n_x\nu_x + n_y\nu_y = N \tag{1.34}$$

式中, n_x, n_y 和 N 为整数 (或正或负). n_x 和 n_y 同号时称为 "和共振", 二者异号时称为 "差共振". $m = |n_x| + |n_y|$ 称为共振的阶.

各种共振的危害程度不同. 一般的原则是: m 越小, 共振效果越强; 和共振使两个横向振荡互相加强, 必须严格避免; 差共振仅增强两种振荡之间的耦合, 使束流截面增大, 有时可以容忍; 环的 Lattice 往往由某种磁铁组合重复 N_{per} 次形成, 称为有 N_{per} 重 "超周期性", 如果式 (1.34) 中的 N 是超周期数 N_{per} 的倍数, 称为结构共振, 危害明显较大. 某个横向的 ν_u 是整数或半整数的共振、$\nu_x + \nu_y = N$ 的和共振是绝对禁忌的.

因为每一对 ν_x 和 ν_y 对应于振荡频率图上的一点, 常将两个 ν 值合称为环的 "工作点". 式 (1.34) 对应于该图上的许多条直线, 称为共振线, 工作点应该远离危

险的共振线. 这主要取决于 ν_x 和 ν_y 的分数部分, 是否结构共振则与其整数部分有关.

纵向状态变量 z_{d} 并不影响横向运动, 但它自身会随着横向运动变化. 其变化率为

$$z_{\mathrm{d}}' = -\frac{x}{\rho} + \frac{\delta}{\gamma^2} \tag{1.35}$$

因此, 对于相对论性粒子, 单位动量偏差的粒子的平均每圈相对落后距离称为动量紧缩因子(momentum compaction factor) α, 由下式通过积分计算：

$$\alpha = -\frac{\Delta z_{\mathrm{d}}}{\delta L} = \frac{1}{L}\oint \frac{\eta}{\rho}\mathrm{d}z \tag{1.36}$$

式中, L 为环的周长. α 由横向聚焦结构确定, 却在纵向运动中扮演重要角色.

环形加速器横向运动问题的解决过程一般称为环的 Lattice 设计, 其主要成果是给出三个 Lattice 函数在环中的分布, 使之满足对这台加速器的总体要求.

3. 储存电子束的纵向运动

粒子的纵向运动主要表现为变量 δ 与 z_{d} 的稳定振荡.

在同步辐射源中, 电子的辐射能量损失由高频 (radio frequency, RF) 腔中的电场补充, 该电场可以用腔的峰值电压 $\hat{V}$ 和高频频率 f_{RF} 描述. 电子通过高频腔时受到的加速作用正比于 $\hat{V}\sin\phi$, ϕ 称为该电子的加速相位.

任意电子每圈的辐射能量损失 U 依赖于该电子的 δ, 可以写成

$$U(\delta) = U_0 + \delta\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}\delta} = U_0(1 + J_{\mathrm{s}}\delta) \tag{1.37}$$

式中, U_0 为能量等于束流标称能量 E_0 的电子绕环回旋一圈辐射的总能量, 其计算公式见式 (1.4), 或式 (2.15); J_{s} 称为纵向振荡衰减因子.

所谓同步粒子, 指能量为 E_0(所以走在 $\delta = 0$ 的闭合轨道上) 且加速相位保持不变的粒子, 它每圈损失的能量恰等于从高频电场得到的能量. 同步粒子能够存在, 其相位 ϕ_{s}(称为同步相位) 必须满足一定条件, f_{RF} 还必须是粒子回旋频率 f_{c} 的整数倍, 即

$$\sin\phi_{\mathrm{s}} = \frac{U_0}{e\hat{V}} = \frac{1}{q}, \quad f_{\mathrm{RF}} = hf_{\mathrm{c}} \tag{1.38}$$

式中, q 称为 “过电压因子”, 必大于 1; 正整数 h 称为 “高频谐波倍数”.

任意电子穿过高频腔而获得的能量增益依赖于该电子的 z_{d}, 可以写成

$$\Delta E(z_{\mathrm{d}}) = e\hat{V}\sin\phi = e\hat{V}\sin\left(\phi_{\mathrm{s}} + \frac{2\pi h}{L}z_{\mathrm{d}}\right) \tag{1.39}$$

电子束被高频电场分割成若干个 (最多有 h 个) 束团. 同步粒子是束团的中心, 其他粒子的纵向振荡围绕着同步粒子进行. 因为 δ 较大的电子的 $z_{\rm d}$ 倾向于减小, 纵向振荡稳定时, 位于束团前部 ($z_{\rm d}$ 较大) 的电子应该从电场获得较多的能量.

设电子的回旋周期为 $T_{\rm c}=L/c=1/f_{\rm c}$, 电子纵向运动的微分方程为

$$\frac{{\rm d}z_{\rm d}}{{\rm d}t}=-\alpha c\delta,\quad \frac{{\rm d}\delta}{{\rm d}t}=\frac{1}{T_{\rm c}E_0}[\Delta E(z_{\rm d})-U(\delta)] \tag{1.40}$$

式中, α 即式 (1.36) 中的动量紧缩因子. 两式可合并写成二阶微分方程

$$\frac{{\rm d}^2z_{\rm d}}{{\rm d}t^2}+\frac{J_{\rm s}U_0}{T_{\rm c}E_0}\frac{{\rm d}z_{\rm d}}{{\rm d}t}+\frac{\alpha c}{T_{\rm c}E_0}\left[e\hat{V}\sin\left(\phi_{\rm s}+\frac{2\pi h}{L}z_{\rm d}\right)-U_0\right]=0 \tag{1.41}$$

式中, 第二项称为阻尼项, 第三项可写作 $F(z_{\rm d})$.

此方程没有解析解. 通常的处理方法是分成小振幅振荡和大振幅振荡两种情况讨论, 得到电子纵向振荡的图像和几个重要参数的计算公式.

对于小振幅振荡, 式 (1.41) 可近似地写成

$$\frac{{\rm d}^2z_{\rm d}}{{\rm d}t^2}+\ 2\alpha_s\frac{{\rm d}z_{\rm d}}{{\rm d}t}+\varOmega^2z_{\rm d}=0,\quad \varOmega^2=\left.\frac{{\rm d}F}{{\rm d}z_{\rm d}}\right|_{z_{\rm d}=0} \tag{1.42}$$

这是有阻尼的简谐振荡的标准方程. 根据这个方程, 可以求出电子纵向运动是稳定振荡的条件 ($\varOmega^2>0$)、振荡的固有频率、振幅衰减速率、$z_{\rm d}$ 振荡与 δ 振荡的振幅之比和相位差, 并得到小振幅振荡在 $z_{\rm d}$-δ 相空间中的图像: 忽略阻尼时, 状态对应点的轨迹是面积不等、长短轴之比固定的正椭圆; 不忽略时, 是向中心缓慢收缩的似椭圆螺旋线.

同步辐射源中的束流储存运行时, 绝大多数电子的纵向振荡振幅很小. 所以, 电子的纵向振荡相对频率 $\nu_{\rm s}$(等于 $f_{\rm s}/f_{\rm c}$) 和束团长度σ_z(设束流能散度 σ_δ 已知) 分别为

$$\nu_{\rm s}=\frac{1}{2\pi}\varOmega T_{\rm c}=\left(\frac{\alpha he\hat{V}}{2\pi E_0}\cos\phi_{\rm s}\right)^{1/2} \tag{1.43}$$

$$\sigma_z=\frac{\alpha c}{\varOmega}\sigma_\delta=\left(\frac{\alpha E_0}{2\pi he\hat{V}\cos\phi_{\rm s}}\right)^{1/2}L\sigma_\delta \tag{1.44}$$

对于大振幅振荡, 忽略式 (1.41) 中的阻尼项并将该式乘以 ${\rm d}z_{\rm d}$ 后积分, 可得

$$\frac{1}{2}\left(\frac{{\rm d}z_{\rm d}}{{\rm d}t}\right)^2+\varPhi(z_{\rm d})={\rm const},\quad \varPhi(z_{\rm d})=\int_0^{z_{\rm d}}F(z_{\rm d}){\rm d}z_{\rm d} \tag{1.45}$$

这是与机械能守恒原理相似的关系式, 式中第一项是正比于 δ^2 的 “振荡动能”, 第二项是由 $z_{\rm d}$ 确定的 “振荡势能” $\varPhi$, 两者在振荡过程中不断相互转换, 但其和由

初始条件决定并保持不变. 根据这个关系, 可以画出 z_d-δ 相空间中的振荡相轨迹和"相稳定区"(bucket) 的边界, 某个电子的纵向振荡是否稳定取决于初始状态的对应点是否在该边界以内.

定义动量接受度δ_Acc 为稳定振荡的电子可能有的最大的 δ, 或者说 $\delta \leqslant \delta_\mathrm{Acc}$ 的电子才有可能存活. 用 $\varPhi^*$ 代表相稳定区边界线对应的 "动能与势能之和", 可得

$$\delta_\mathrm{Acc} = \frac{1}{\alpha c}\sqrt{2\varPhi^*} = \left[\frac{2e\hat{V}}{\pi\alpha h E_0} f(\phi_\mathrm{s})\right]^{1/2} \tag{1.46}$$

式中, $f(\phi_\mathrm{s})$ 为同步相位 ϕ_s 或过电压因子 q 的函数

$$f(\phi_\mathrm{s}) = \cos\phi_\mathrm{s} - \left(\frac{\pi}{2} - \phi_\mathrm{s}\right)\sin\phi_\mathrm{s} = \frac{1}{q}\left[\sqrt{q^2-1} - \arccos\left(\frac{1}{q}\right)\right] \tag{1.47}$$

$f(\phi_\mathrm{s})$ 的值介于 $0(\phi_\mathrm{s}=\pi/2,\ q=1)$ 和 $1(\phi_\mathrm{s}=0,\ q=\infty)$ 之间. 对实际运行的光源, $f(\phi_\mathrm{s})$ 为小于 1 的数, 随高频峰值电压升高而增大, 但变化较缓慢.

4. 储存电子束的束团尺寸

同步光源中的束团尺寸取决于两个因素：束流集体的品质和当地的横向运动特征. 前者指束流中全体电子在三个方向 (纵向及两个横向) 的振荡的平均幅度, 后者由具体位置的 Lattice 函数描述.

同步辐射以两种方式影响电子的振荡. 一方面, 电子因辐射而损失的能量由高频电场补偿, 这个宏观过程使电子的振荡受到阻尼. 简单说来, 纵向振荡被阻尼的原因是粒子的 δ 越大, 能量损失越多 (式 (1.37) 中的 J_s 大于 0), 使 δ 的差距逐渐减小; 横向振荡被阻尼的原因则是辐射中失去的横向动量并不能得到补偿. 束流品质可以因阻尼而改善. 另一方面, 每次电子发射光子的微观过程具有量子性, 虽然光子的能量分布服从统计规律, 但电子状态的改变是随机的、不可预期的跃变. 这种改变使电子的振荡受到所谓 "量子激发", 不可能因为受到阻尼而彻底消失.

上述辐射阻尼现象与量子激发现象同时存在, 两者达到平衡时, 描写束流品质的参数是稳定不变的. 因此, 在稳定运行的光源如储存环中, 这些参数与束流的初始状态无关, 完全由环的设计确定.

为了进行相关的计算, 前辈学者定义了如下五个 "同步辐射积分"[9~12]：

$$I_1 = \oint \frac{\eta}{\rho}\mathrm{d}z, \quad I_2 = \oint \frac{\mathrm{d}z}{\rho^2}, \quad I_3 = \oint \frac{\mathrm{d}z}{|\rho|^3} \tag{1.48}$$

$$I_4 = \oint \left(\frac{1}{\rho^2} + 2K\right)\frac{\eta}{\rho}\mathrm{d}z, \quad I_5 = \oint \frac{H\mathrm{d}z}{|\rho|^3} \tag{1.49}$$

最后一式中的 H 函数 (单位为 m) 是 η 函数与 x 方向 Twiss 参数的组合

$$H = \gamma_x\eta^2 + 2\alpha_x\eta\eta' + \beta_x\eta'^2 = \frac{1}{\beta_x}[\eta^2 + (\alpha_x\eta + \beta_x\eta')^2] \tag{1.50}$$

五个积分中的 I_1 和 I_2 分别用于计算动量紧缩因子 α 和电子每圈平均辐射能量损失 U_0, 见式 (1.36) 和式 (1.4); I_4 反映能量损失与偏能粒子色散轨道的关系, 用于计算色散指数 $\mathcal{D}$; I_3 和 I_5 则分别用于计算纵向振荡和横向振荡的量子激发速率.

同步辐射阻尼的特性用三个阻尼时间τ_i 描述, 下标 i 是 x, y 或 s(代表纵向). 阻尼时间的含义是：只考虑同步辐射阻尼, 每经过 $\Delta t = \tau_i$ 的时间间隔, 该方向的两个 σ 都衰减到原值的 e 分之一. τ_i 越小, 说明阻尼越强, 衰减速率越快. 计算公式为

$$\tau_i = \frac{2}{J_i}\frac{T_\mathrm{c}E_0}{U_0} \tag{1.51}$$

式中, J_i 称为 i 方向的衰减因子.

色散指数 $\mathcal{D}$ 是计算纵向和 x 方向的衰减因子的关键参数

$$\mathcal{D} = \frac{1}{I_2}\left(I_4 - \sum_e \frac{\eta}{\rho^2}\tan\theta_e\right) \tag{1.52}$$

式中, θ_e 为弯转磁铁的边缘角, 用 e 标志的求和号表示对所有弯转磁铁的边缘求和. 许多光源采用均匀磁场 $(K = 0)$ 的矩形弯转磁铁, 这种情况下 $\mathcal{D}$ 是绝对值很小的数.

三个衰减因子J_i 分别为

$$J_\mathrm{s} = 2 + \mathcal{D}, \quad J_x = 1 - \mathcal{D}, \quad J_y = 1 \tag{1.53}$$

可见三个 J_i 之和必等于 4. 如果 $\mathcal{D}$ 较大, 意味着纵向阻尼增强, 但必定以 x 方向阻尼减弱为代价. 因此, J_i 也称为 “衰减分配数”. 对于采用均匀磁场矩形弯转磁铁的光源, $J_\mathrm{s} \approx 2$, $J_x \approx J_y = 1$, 两个横向的阻尼时间近似相等, 约等于纵向阻尼时间的两倍.

束流中全体电子的纵向振荡的平均幅度用束流能散度σ_δ 标志, 而两个横向振荡的平均幅度用束流发射度ε_u 标志. u 方向发射度 ε_u 与全体电子在 u-u' 相空间中占有的面积有关, 其值等于在该方向的横向振荡作用量 a_u 的平均值的一半

$$\varepsilon_u = \frac{1}{2}\langle a_u\rangle \tag{1.54}$$

当同步辐射阻尼与量子激发达到平衡时, 束流的稳态能散度和水平方向稳态无耦合发射度 ε_{x0} 分别用下列公式计算：

$$\sigma_\delta^2 = \frac{C_\mathrm{q}}{J_\mathrm{s}}\frac{I_3}{I_2}\gamma^2, \quad \varepsilon_{x0} = \frac{C_\mathrm{q}}{J_x}\frac{I_5}{I_2}\gamma^2 \tag{1.55}$$

式中, $C_\mathrm{q} = 3.832 \times 10^{-13}\mathrm{m}$ 为常数; $\gamma = E_0/(m_\mathrm{e}c^2)$ 为能量为 E_0 的电子的相对质量.

许多同步辐射源中, 所有弯转磁场都相等, 这样的环可称为 “等 ρ 环”. 在这种常见的特殊情况下, 式 (1.55) 可简化成

$$\sigma_\delta^2 = \frac{C_\mathrm{q}}{J_\mathrm{s}}\frac{\gamma^2}{\rho}, \quad \varepsilon_{x0} = \frac{C_\mathrm{q}}{J_x}\frac{\gamma^2}{\rho}\langle H\rangle_B \tag{1.56}$$

式中, $\langle\ \rangle_B$ 代表对环中所有弯转磁场求平均.

ε_{x0} 是关系到光源亮度等性能的极重要的参数. 式 (1.50) 定义的 H 函数反映同步辐射能量损失对水平方向振荡的耦合, 使 I_5 尽量小, 或者说使 $\langle H\rangle_B$ 尽量小 (H 是不小于 0 的物理量) 是设计低发射度光源的关键环节. ε_{x0} 代表同步辐射的量子性对横向振荡的全部激发作用, 某种意义上可认为是 "总发射度", 它在 x 方向和 y 方向的 "分配" 取决于两个横向振荡之间的耦合程度.

一台具体光源的两个稳态横向发射度 ε_x 和 ε_y 都是不随时间变化的常数, 二者之比 k 称为耦合系数. 对于 $J_x \approx J_y = 1$ 的光源, 下列关系成立：

$$\varepsilon_x + \varepsilon_y = \varepsilon_{x0}, \quad \varepsilon_y = k\varepsilon_x \tag{1.57}$$

因此可得

$$\varepsilon_x = \frac{1}{1+k}\varepsilon_{x0}, \quad \varepsilon_y = \frac{k}{1+k}\varepsilon_{x0} \tag{1.58}$$

耦合系数 k 的大小反映横向耦合的强弱, 耦合越强, ε_y 越大, ε_x 相应减小. 理论上, k 最小可为 0, 最大可等于 1. 实际光源的 k 一般为 0.005~0.1.

束流的 ε_u 和 σ_δ 都确定之后, 环中某点的束团横向尺寸按下面的公式计算：

$$\sigma_x^2 = \varepsilon_x\beta_x + \sigma_\delta^2\eta^2 \tag{1.59}$$

$$\sigma_{x'}^2 = \varepsilon_x\gamma_x + \sigma_\delta^2\eta'^2 \tag{1.60}$$

$$\sigma_y^2 = \varepsilon_y\beta_y \tag{1.61}$$

$$\sigma_{y'}^2 = \varepsilon_y\gamma_y \tag{1.62}$$

这四个 σ 分别称为束团的宽度、水平发散角、高度和垂直发散角.

粒子位置偏差和斜角偏差的相关程度由另两个统计参数描述

$$\langle(x-\langle x\rangle)(x'-\langle x'\rangle)\rangle = -\varepsilon_x\alpha_x + \sigma_\delta^2\eta\eta' \tag{1.63}$$

$$\langle(y-\langle y\rangle)(y'-\langle y'\rangle)\rangle = -\varepsilon_y\alpha_y \tag{1.64}$$

发射度本来的定义式是 $\varepsilon_u = \sqrt{\sigma_u^2\sigma_{u'}^2 - \langle(u-\langle u\rangle)(u'-\langle u'\rangle)\rangle^2}$, 如果只有振荡项, 即 y 方向和不考虑色散项的 x 方向, 刚才引入的发射度与这个定义一致. 考虑色散项, 根据此式计算的束流 "视在水平发射度"$\varepsilon_{x\mathrm{app}}$ 大于或等于 ε_x, 这可由下式证明：

$$\varepsilon_{x\mathrm{app}}^2 = \varepsilon_x^2 + \sigma_\delta^2\varepsilon_x H \geqslant \varepsilon_x^2 \tag{1.65}$$

束团长度计算公式见式 (1.44).

如果该光源不是储存环, 不存在辐射阻尼与量子激发的平衡, 束团尺寸仍可用与式 (1.59)~ 式 (1.62) 类似的公式计算, 但 ε_u 和 σ_δ 等参数由束流的初始条件确定.

5. 储存电子束的寿命

即使是稳定运行的同步光源如储存环, 也不可避免地存在多种造成电子损失的机制. 一般而言, 某一时刻的电子损失率大致正比于此时的电子总数, 束流强度 I 或电子总数 N_{e} 随时间近似地以指数函数的形式衰减.

束流寿命τ 的定义是束流单位时间相对损失率的倒数, 即

$$\frac{1}{\tau} = -\frac{1}{I}\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}t} \tag{1.66}$$

此式等效于

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

对每种电子损失机制可分别计算它对应的 “分寿命”τ_j, τ_j 的倒数正比于该机制造成的束流相对损失率. 因此, 总的束流寿命与各个分寿命之间是 “倒数求和” 关系

$$\frac{1}{\tau} = \sum_j \frac{1}{\tau_j} \tag{1.67}$$

如果某电子损失机制可分成几个 “子机制”, 对应的分寿命计算适用同样的原则.

储存环型光源的电子损失机制主要为三种, 相应的分寿命分别称为量子寿命、残留气体散射寿命和托歇克 (Touschek) 寿命.

量子寿命 τ_{q} 对应的损失机制是：在同步辐射量子激发的推动下, 电子密度有形成高斯分布的趋势, 但横向和纵向接受度限制电子振荡的幅度, 超出界限的电子必将丢失, 这称为高斯分布的截尾效应. 仍以 τ_i 标志式 (1.51) 定义的三种阻尼时间, 下标 i 是 u(x 或 y) 或者 s(代表纵向), u 方向或纵向的分量子寿命 $\tau_{\mathrm{q}i}$ 可用下式计算：

$$\tau_{\mathrm{q}i} = \frac{\tau_i}{2}\frac{\exp(\zeta_i)}{\zeta_i} \tag{1.68}$$

式中, 参量 ζ_i 为

$$\zeta_u = \frac{1}{2}\left(\frac{A_u}{\sigma_u}\right)^2_{\min} \quad \text{或} \quad \zeta_{\mathrm{s}} = \frac{1}{2}\left(\frac{\delta_{\mathrm{Acc}}}{\sigma_\delta}\right)^2 \tag{1.69}$$

量子寿命确定了对环的横向孔径 A_u 和纵向动量接受度 δ_{Acc} 的最低限度要求.

储存环真空室中的残留气体分子对高速飞行的电子的散射会改变电子的运动状态, 如果这种改变超出横向或纵向接受度限制的幅度, 该电子必将丢失. 残留气体分子有许多种, 各有一定的分子密度 ρ; 散射可分为电子与原子核的弹性碰撞 (库仑散射)、与原子核的非弹性相互作用 (轫致辐射)、原子外层电子的弹性散射和核外电子的非弹性散射等几种类型, 每种类型各有一定的电子损失截面 σ(量纲为面积, 数值很小, 正比于该种散射造成电子损失的概率). 残留气体散射寿命 τ_{gas} 的计算公式是

$$\frac{1}{\tau_{\text{gas}}}=c\sum_i(\sigma_i\rho_i) \tag{1.70}$$

式中, 求和号表示对残留气体的各种分子 (并且对不同的原子核) 和各种散射类型的电子损失截面求和. 某种分子的 ρ_i(单位是分子数/cm^3) 正比于该种气体的分压强 p_i, 设室温为 300K, p_i 的单位为 nTorr[①], 则两者之间的关系是 $\rho_i=3.2\times10^7p_i$.

以下是电子与原子核的库仑散射损失截面 σ_{coul}, 电子与原子外层电子的弹性散射损失截面 σ_{eels} 和电子的韧致辐射损失截面 σ_{brems} 的计算公式

$$\sigma_{\text{coul}}=4\pi r_{\text{e}}^2\frac{Z^2}{\gamma^2}\frac{\beta_u}{a_{u\text{Acc}}},\quad \sigma_{\text{eels}}=2\pi r_{\text{e}}^2\frac{Z}{\gamma\delta_{\text{Acc}}} \tag{1.71}$$

$$\sigma_{\text{brems}}=\frac{16\alpha}{3}r_{\text{e}}^2Z^2\ln\left(\frac{183}{Z^{1/3}}\right)\left(\ln\frac{1}{\delta_{\text{Acc}}}-\frac{5}{8}\right) \tag{1.72}$$

各式中, $r_{\text{e}}=2.818\times10^{-15}$m 为电子经典半径; $\alpha\approx1/137$ 为精细结构常数; Z 为残留气体原子核的原子序数; γ 为高能电子的相对质量.

σ_{coul} 的计算公式仅针对环中某一点和一个横向 (u 方向), 全环束流的库仑散射损失率可以用多种方法估计, 不在此处讨论. 电子与核外电子的非弹性散射损失截面公式未收入本书, 原因是文献中查到的公式不尽相同, 而且该项损失相对次要.

残留气体散射寿命对储存环真空度提出了要求.

托歇克寿命对应的损失机制称为托歇克效应, 又称为束团内电子散射. 横向 (主要指 x 方向) 动量不同的两个电子会发生弹性碰撞, 使二者动量差的方向改变, 如果电子的纵向动量因此而增减的幅度过大, 超出动量接受度的范围, 将造成两个电子同时损失. 托歇克效应的束流单位时间相对损失率正比于束团的电子平均密度, 其倒数常称为托歇克半寿命, 以 $\tau_{\text{T}1/2}$ 标记 (理论上, 假设托歇克效应是唯一的损失机制, $t=\tau_{\text{T}1/2}$ 时束流强度衰减到原值的一半), 计算公式是

$$\frac{1}{\tau_{\text{T}1/2}}=\sqrt{\pi}r_{\text{e}}^2c\frac{\rho_{\text{eb}}}{\gamma^3\delta_{\text{Acc}}^2\sigma_{x'}}C(\zeta) \tag{1.73}$$

式中, r_{e} 仍为电子经典半径; ρ_{eb} 为该束团的电子平均密度, 可按下式计算:

$$\rho_{\text{eb}}=\frac{N_{\text{eb}}}{8\pi^{3/2}\sigma_x\sigma_y\sigma_z} \tag{1.74}$$

式中, N_{eb} 为该束团内电子总数; 参量 ζ 和函数 $C(\zeta)$ 分别为

$$\zeta=\left(\frac{\delta_{\text{Acc}}}{\gamma\sigma_{x'}}\right)^2,\quad C(\zeta)=\zeta\int_{\varsigma}^{\infty}\frac{1}{u^2}\left[\frac{u}{\varsigma}-\frac{1}{2}\ln\left(\frac{u}{\varsigma}\right)-1\right]\text{e}^{-u}\text{d}u \tag{1.75}$$

函数 $C(\zeta)$ 随 ζ 增大而减小. ζ 一般是很小的数, 当 $\zeta\leqslant0.01$ 时, $C(\zeta)$ 近似正比于 ζ^{-k}, 指数 k 的值为 0.2~0.3.

① 1Torr=1.33322×10^2Pa.

对于能量较低或低能注入, 或者追求低发射度、束团截面很小的同步光源, 托歇克效应是必须认真应对的问题. 增大 δ_{Acc} 和降低 ρ_{eb} 是缓解该问题的有效手段.

6. *磁场误差和各种校正手段*

实际使用的同步辐射源的磁场不可避免地有多种在磁铁制造、安装、通电运行等过程中产生的误差. 除了构成 Lattice 的弯转磁铁和四极磁铁以外, 环中还必须有许多其他类型的磁铁, 目的是执行各种校正功能.

二极场型磁场误差造成束流闭合轨道畸变. 当某个元件内的磁场与设计值不一致时, 粒子的轨迹可能在 u 方向产生 "附加偏转角"$\Delta\theta_u$, 其计算公式为

$$\Delta\theta_x = \int\left(\frac{1}{\rho} - \frac{B_{y0}}{(B\rho)_0}\right)\mathrm{d}z, \quad \Delta\theta_y = \frac{1}{(B\rho)_0}\int B_{x0}\mathrm{d}z \tag{1.76}$$

式中, B_{u0} 为实际磁场, 在参考轨道上取值; ρ 为设计轨道的曲率半径; 积分穿过有误差的元件. $\Delta\theta_u$ 以偏转使 u 增大 (向外或向上) 的方向为正.

假设环中的若干地点 z_i(序号 $i = 1, 2, 3, \cdots$) 存在二极场型误差造成的附加偏转角 $\Delta\theta_{ui}$, 叠加全环所有类似微扰的结果, 可得到存在磁场缺陷时 u 方向的闭合轨道畸变

$$\Delta u_c(z) = \frac{\sqrt{\beta_u(z)}}{2\sin(\pi\nu_u)}\sum_i \sqrt{\beta_{ui}}\cos(\Delta\varphi_i^z - \pi\nu_u)\Delta\theta_{ui} \tag{1.77}$$

式中, $\Delta\varphi_i^z$ 代表从微扰源点 z_i 到 z 点的相移, 求和号表示对环中所有微扰源求和. 也可以利用式 (1.76), 将对 $\Delta\theta_{ui}$ 求和用对所有微扰源磁场误差的积分代替.

此式不仅用于分析闭合轨道畸变的来源, 也可用于对闭合轨道的全局校正. 后一种情况下, z_i 是一组校正磁铁的坐标, $\Delta\theta_{ui}$ 是人为加上的校正力, 目标是使校正磁场和原有误差共同在束流位置监测器形成的 $u_c(z)$ 在最小二乘法或类似的意义上尽可能小.

原则上, 用三个校正磁铁可以形成理想凸轨, 对闭合轨道进行局部校正. 它们的校正力应满足的条件为

$$\Delta\theta_{u1} = k\frac{\sin\Delta\varphi_2^3}{\sqrt{\beta_{u1}}}, \quad \Delta\theta_{u2} = -k\frac{\sin\Delta\varphi_1^3}{\sqrt{\beta_{u2}}}, \quad \Delta\theta_{u3} = k\frac{\sin\Delta\varphi_1^2}{\sqrt{\beta_{u3}}} \tag{1.78}$$

式中, 下标 1, 2, 3 为这三个校正铁的编号, 次序与束流前进方向一致, 如 β_{u1} 是 1 号校正铁处的 β_u, $\Delta\varphi_2^3$ 是从 2 号到 3 号校正铁的相移. 理想凸轨在 1 号和 3 号校正铁之外与未加凸轨时的轨道完全重合. 对三个附加偏转角 $\Delta\theta_{ui}$ 的要求是满足一定的比例关系, 所以式 (1.78) 中的系数 k 是任意常数, 其大小和符号确定凸轨凸起的幅度和方向. 凸轨幅度可以用轨道在 2 号校正铁所在地的位移标志, 该位移也正比于 k, 计算公式是

$$\Delta u_2 = k\sqrt{\beta_{u2}}\sin\Delta\varphi_1^2\sin\Delta\varphi_2^3 \tag{1.79}$$

四极场型磁场误差改变环的横向聚焦特性. 用某个元件在 u 方向提供的 “附加聚焦力”$\Delta(F_uL)$ 标记这种误差的大小, F_u 代表振荡方程 (1.13) 中的 u 方向聚焦系数, L 代表元件长度, F_uL 代表有效聚焦力 (等效焦距的倒数), F_u 增大或 L 增长都使聚焦力增强. 例如, 长度为 L_Q 的四极磁铁强度增大 ΔK, 引起的 $\Delta(F_xL)=\Delta KL_\mathrm{Q}$, $\Delta(F_yL)=-\Delta KL_\mathrm{Q}$.

假设环中的若干地点 z_i(序号 $i=1,2,3,\cdots$) 存在四极场型误差 $\Delta(F_uL)_i$, 叠加全环所有类似微扰的结果, 可得到磁场缺陷造成的横向振荡频率偏移和 β 函数畸变

$$\Delta\nu_u=\frac{1}{4\pi}\sum_i\beta_{ui}\Delta(F_uL)_i \tag{1.80}$$

$$\Delta\beta_u=-\frac{\beta_u(z)}{2\sin(2\pi\nu_u)}\sum_i\beta_{ui}\cos[2(\Delta\varphi_i^z-\pi\nu_u)]\Delta(F_uL)_i \tag{1.81}$$

式中, $\Delta\varphi_i^z$ 仍为从微扰源点 z_i 到 z 点的相移, 两式都对环中所有四极场型缺陷求和, 这样的求和也可以用对 $\Delta F_u(z^*)\mathrm{d}z^*$ 积分取代. 当然, 两式也都可用于对此类误差的校正或主动的机器参数调整, 式 (1.80) 是加速器运行人员使用得最频繁的公式之一.

粒子的横向振荡频率随动量变化, 变化率 $\xi_u=\mathrm{d}\nu_u/\mathrm{d}\delta$ 称为 u 方向的色品 (chromaticity). 仅由四极磁铁和弯转磁铁形成、未加校正的色品称为自然色品 $\xi_{u\mathrm{N}}$, 其计算公式是

$$\xi_{x\mathrm{N}}=-\frac{1}{4\pi}\oint K\beta_x\mathrm{d}z+\frac{1}{4\pi}\oint\frac{1}{\rho}\left[\alpha_x\eta'-\frac{2\beta_x}{\rho}+\left(4K+\frac{2}{\rho^2}\right)\beta_x\eta\right]\mathrm{d}z+\cdots \tag{1.82}$$

$$\xi_{y\mathrm{N}}=\frac{1}{4\pi}\oint K\beta_y\mathrm{d}z+\frac{1}{4\pi}\oint\frac{1}{\rho}(\alpha_y\eta'-2K\beta_y\eta)\mathrm{d}z+\cdots \tag{1.83}$$

式中, 省略号代表还有与弯转磁铁边缘场有关的项, 因为过于复杂, 又相对次要, 不在此处介绍. 两式的第一项即四极场强度 K 的贡献是主要项, 因为能量较高的粒子受到的有效磁场聚焦力总是较小, 自然色品必然小于 0.

不幸的是, 负的自然色品将导致束流的头尾不稳定性, 因此必须用六极磁铁进行色品校正. 利用式 (1.10) 对六极场强度 λ 的定义, 色品校正的计算公式是

$$\xi_x=\xi_{x\mathrm{N}}+\frac{1}{4\pi}\oint\lambda\eta\beta_x\mathrm{d}z,\quad \xi_y=\xi_{y\mathrm{N}}-\frac{1}{4\pi}\oint\lambda\eta\beta_y\mathrm{d}z \tag{1.84}$$

式中, 积分可以近似地用对所有六极铁求和的 $\sum\lambda\eta\beta_uL_\mathrm{S}$ 取代, L_S 是每块六极铁的长度. 恰当地选择至少两组六极铁的 λ, 可以使两个方向的色品都大于或近似等于 0.

两个横向之间的线性耦合主要来自磁铁的安装误差. 其一是二极铁安装时绕 z 轴的旋转角度误差 θ_z, 它产生正比于 $B_y\theta_z$ 的非零 B_x 分量, 形成所谓复合弯转, 使

两个横向的运动方程彼此纠缠, 同时产生垂直闭轨畸变 y_c; 其二是四极铁的类似安装角度误差 θ_z, 它产生正比于 $K\theta_z$ 的非零 “斜置四极场分量”, 于是制约粒子 x 方向运动的磁场 B_y 与粒子的 y 坐标有关, 同时 B_x 与 x 坐标有关, 形成所谓位置耦合. 此外, 假如磁场有非零的 B_z 分量, 将使 x 方向的运动方程出现 $B_z y'$ 项, y 方向则出现 $B_z x'$ 项, 形成所谓速度耦合.

有的环形加速器中安装$\partial B_x/\partial x=-\partial B_y/\partial y\neq 0$的斜置四极磁铁和$\partial^3 B_y/\partial x^3\neq 0$的八极磁铁, 前者用于校正或主动调节两个横向振荡之间耦合的程度, 能改变式 (1.57) 中的耦合系数 k; 后者用于使横向振荡频率依赖于振幅, 能抑制与横向共振有关的束流不稳定性.

7. 关于束流不稳定性和非线性效应

关于磁场误差的讨论说明理想场假设不完全成立, 在实际使用的同步辐射源中, 单粒子假设和线性假设也不可能严格成立.

带电粒子束会在周边环境中感应出电磁场, 这种场反过来又作用于粒子. 当束流强度较低时, 这一类作用可以忽略, 每个粒子的运动规律基本上与其他粒子是否存在无关, 这就是单粒子假设的含义. 但是, 一般当流强超过某个称为 “阈值”(threshold) 的界限时, 某种集体效应会影响乃至破坏粒子运动的稳定性. 加速器物理学者将带电粒子的集体效应统称为束流不稳定性(beam instabilities). 每种不稳定性各有不同的机制、不同的表现和不同的阈值, 阈值的高低因每台加速器的条件而异, 运行人员首先要对付阈值较低的不稳定性. 光源的极限流强不断提高, 必定经历逐一克服各种束流不稳定性的过程.

束流通过一段真空室时会激发称为 “尾场” 的电磁场, 尾场随时间变化并含有复杂的频率成分. 在频域中分析, 可以用 “阻抗”$Z(\omega)$ 描写这段真空室, $Z(\omega)$ 是振荡频率的函数, 单位为 Ω, 与相应频率成分的束流强度的乘积等效于电场强度对真空室长度的积分, 可认为是真空室对这种频率成分的响应并用以度量粒子受到的作用. 与电路元件的阻抗一样, $Z(\omega)$ 是复数, 它的模相当于响应的幅度; 辐角说明响应的相位关系, 包括阻抗是感性的还是容性的; 它的虚部 (感抗或容抗部分) 与实部 (纯电阻部分) 之比确定品质因数 Q.

真空室的阻抗主要取决于它的形状、尺寸和材质, 基本上可分为两类：

第一类是普通的管道形真空室, 其阻抗呈感性, 模近似与频率成正比, 频谱响应范围很宽, Q 值很小, 场的存在时间很短. 这种阻抗称为宽带阻抗或低 Q 阻抗, 形成的尾场属于短程场, 会引发单束团–阻抗壁不稳定性. 这类阻抗的标志量是模与频率的比值. 真空室壁内表面如果不平滑, 如有台阶、沟槽等 “不连续” 的变化, 阻抗会明显增大.

第二类真空室有腔形结构, 它的响应频谱不连续, 在若干个特征频率附近有窄

而高的尖峰, 对应于不同特征模式的驻波电磁场, Q 值高, 场的衰减较慢. 这种阻抗称为窄带阻抗或高 Q 阻抗, 尾场属于长程场, 会充当不同束团间相互耦合的媒介, 引发各种束–腔不稳定性. 这类阻抗的关键参量是各个特征模频率, 每种模式的电磁场分布、阻抗值及 Q 值.

同步辐射源中常见的束流不稳定性有以下几类：

头尾不稳定性, 是一种阈值较低的单束团横向不稳定性. 其机制可这样理解：束团头部的粒子有横向振荡, 因此在真空室壁上激发短程横向电场, 当色品小于 0 时, 这个场对尾部粒子的作用将使后者的横向振荡加剧, 又因为纵向振荡使头、尾粒子的位置不断互换, 如果该束团的粒子总数超过某个限度, 就会造成处于束团头、尾部的许多粒子几乎同时丢失. 用六极磁铁将色品校正到零或不大的正值, 就可以克服头尾不稳定性.

罗宾逊 (Robinson) 不稳定性, 是频率约等于高频腔基模频率的相干性束–腔纵向不稳定性. 所谓相干性, 指大量粒子参与频率基本相同的集体振荡, 这些粒子的振幅在一定条件下同步增长, 甚至突然一起丢失. 束流以固定的频率回旋, 每次经过高频腔时, 一方面获得加速, 另一方面也在腔中激发相当强的基模纵向电场, 腔中的电磁场是外加场与这种自激发场合成的结果, 电子在产生感应电场的过程中会损失一定的能量. 罗宾逊不稳定性在两种情况下会造成严重损失：一是假如能量较低的电子为建立感应电场而贡献的能量反而较多, 将使纵向振荡的阻尼机制被破坏; 二是束流较强时, 假如自激发场在某种意义上比外加场更强, 处于主导地位, 很容易因束流增减、相位晃动等干扰而导致不稳定. 为了克服罗宾逊不稳定性, 必须让高频腔稍许失谐, 使腔的基模谐振频率略小于高频工作频率 f_{RF}, 于是回旋频率较低的高能电子的能量损失必定略多于频率较高的低能电子; 同时利用所谓 “频控电路”, 随流强的变化调节失谐量, 如注入过程中当流强增大时使失谐程度适度加大, 确保束流感应的场一直居于次要地位.

高次模引起的束–腔不稳定性, 可能发生在纵向或横向, 往往涉及多束团之间的耦合并具有相干性. 束团多次通过高 Q 阻抗的腔形真空室, 在时域中基本上是周期函数, 在频域中对应的谱线有复杂的结构, 既与回旋频率有关, 也可能与束团的横向或纵向振荡频率有关. 如果某条谱线与腔的某个高次特征模频率一致, 就在腔中激起该模式的电磁场, 这个长程力尾场可能多次作用于该束团, 也可能推动其他束团, 使之做同频率的受迫振荡. 高次模振荡不仅产生额外的电子能量损失, 使真空室发热, 而且在一定条件下可能形成有害的正反馈共振, 激发单束团或多束团的集体振荡, 使束流品质下降, 甚至大量粒子同时丢失. 克服高次模不稳定性的方法主要有：设计高频腔和其他真空系统器件时尽可能避开有害的高次模, 不采用非必要的腔形真空室, 对类腔结构采取屏蔽措施; 在腔中适当位置加放耦合天线或耗损性物质, 以吸收高次模场的能量, 降低其阻抗和 Q 值; 恰当地选择束团分布形态,

只保留相互关系是负反馈共振的束团; 利用所谓朗道 (Landau) 阻尼原理, 采用八极磁铁、高频四极矩或差频高频腔等元件, 使粒子横向或纵向振荡频率分散, 切断束团–高次模–束团的联系渠道或使之模糊化, 使正反馈共振受到阻尼; 以束团中心位置的逐束团测量为基础, 用快速负反馈系统及时抑制束团的横向或纵向集体振荡等.

束团伸长效应, 指流强 I 超过某个阈值后, 束团长度 σ_z 随 I 上升而加长的现象. 会造成束团伸长的原因很多, 其中最主要的是真空室宽带感性阻抗引起的一种单束团纵向不稳定性, 称为微波不稳定性, 当束团内粒子数 $N_{\rm eb}$ 超出阈值时, σ_z 将长于式 (1.44) 规定的理论值, 使其三次方大约正比于 $N_{\rm eb}$ 与全环累加的宽带阻抗标志量的乘积. 束团伸长效应一般不引起束流损失, 对同步光源的不利影响较小.

束流与 “外来粒子” 相互作用引起的不稳定性, 对电子储存环主要指离子俘获效应 (对正电子环指电子云效应). 残留气体的原子因为与电子碰撞而失去外层电子, 变成带正电荷的离子, 一部分离子受到电子束间断性的静电吸引力而在电子轨道周围振荡并聚集, 称为被电子束俘获. 被俘获的离子群将增大残留气体散射造成的电子损失率; 使电子在横向受到非线性的附加聚焦力, 从而使 ν_u 升高 (ν_y 更明显) 并有所展宽; 也可能成为多束团相干性横向共振的媒介. 通过改善真空度、在束团串之间留出足够长的离子逃逸时间、在真空室内安装离子清洗电极等方法, 能有效地克服离子俘获带来的困扰.

前文给出的式 (1.11) 和式 (1.12) 等电子横向运动方程只有 x, y 和 δ 这些状态变量的一次项, 理由是粒子的 u, u' 和 δ 都是小量, 其高次幂是高阶小量, 可以忽略, 这就是线性假设的含义. 但是, 有两个因素会动摇线性假设的有效性：其一是环中存在确有作用的非线性磁场, 最明显的例子是为校正色品而引入的六极磁铁, 其中的磁场 B_y 正比于 $\lambda\left(x^2-y^2\right)$, B_x 正比于 λxy; 其二是总有些粒子的状态变量并不太小, 对于这些粒子, 运动方程中的非线性项的影响不能忽略. 加速器物理学者将这种影响统称为非线性效应(non-linearities).

非线性效应的最重要的后果是 x, y 和/或 δ 超出一定界限的粒子在这台加速器的电磁场环境中不可能进行稳定的横向振荡, 它们的振幅必定越来越大, 因而不能存活. 这种界限称为动力学孔径(dynamic aperture), 以区别于仅由硬件条件确定、并通过式 (1.26) 和式 (1.46) 分别对环的横向和纵向接受度加以限制的实在孔径 (physical aperture). 加速器物理学者普遍采用称为粒子跟踪 (particle tracking) 的数值模拟计算方法确定一台环形加速器的动力学孔径, 它的尺度综合地体现了非线性效应因粒子状态不同和因机器不同的严重程度. 为了保证调试和运行进行顺利, 同步光源必须有足够大的动力学孔径.

某种意义上, 动力学孔径问题是高亮度光源物理设计的最有挑战性的限制因素. 从自然色品和校正色品的计算公式 (式 (1.82)∼ 式 (1.84)) 可知, 强聚焦 (K 的

绝对值大, β_u 的起伏大) 与低色散 (弯转段的 η 较小) 使低发射度储存环中执行色品校正任务的六极磁铁必须很强, 六极磁场的非线性效应因此成为不能轻松逾越的障碍. 各种磁场误差, 包括高阶场误差和插入元件的非线性效应都会使横向动力学孔径缩小; 偏能粒子的横向运动特性不同于 $\delta=0$ 的粒子 (主要因为 β 函数畸变), 往往反映为横向动力学孔径随 δ 偏离而收缩, 这可看作对纵向动力学孔径的限制, 与高亮度光源中束流的横截面小、托歇克寿命的问题更突出、常常要求很大的纵向接受度形成矛盾. 这些情况增加了问题的复杂性.

加速器的动力学孔径与它的横向振荡工作点、Lattice 结构、六极磁场的强度与布局 (六极磁铁所在地的 β 函数值及相互间的横向振荡相移) 等因素有关. 高亮度光源一般采用数量较多的六极磁铁, 适当地分配它们的强度 λ, 分成多组供电, 可以达到既校正色品, 又能得到较大的动力学孔径的效果.

8. 关于插入元件

插入元件是具有空间交变磁场的元件. 同步光源的插入元件一般放置在较长的直线段里, 目的是使束流在它的磁场中沿着弯曲轨道蜿蜒前进, 发出有特殊性能的同步辐射. 第 2 章将系统地介绍不同类型的插入元件及它们发出的辐射的性能.

本节只介绍最常见的平面型插入元件及其对束流运动的影响. 为叙述方便 (也与世界上现有的大多数插入元件一致), 假定其磁场垂直于环的弯转平面即水平面, 采用固定于插入元件所在直线段的 xyz 直角坐标系, 三坐标轴的方向依次为水平向外、垂直向上和指向前方 (与图 1.3 所示坐标系不同的是, 各坐标轴方向并不随束流轨道转动).

这种插入元件有上下相对的许多对磁极按交替变更方向的规则沿 z 轴周期性顺序排列, 其主要参数是：磁场周期长度 λ_{ID}, 周期数 N_{ID} 和轨道平面峰值磁场强度 $\hat{B}$. 实际磁场未必严格符合解析公式, 但是基本呈周期性的磁场可以用傅里叶 (Fourier) 级数展开, 而且该级数的每一项都满足麦克斯韦方程. 如果该磁场在 x 方向是均匀的, 它的基频分量可写成

$$B_y = \hat{B}\ \mathrm{ch}\left(\frac{2\pi}{\lambda_{\mathrm{ID}}}y\right)\cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_{\mathrm{ID}}}z\right) \tag{1.85}$$

$$B_z = -\hat{B}\ \mathrm{sh}\left(\frac{2\pi}{\lambda_{\mathrm{ID}}}y\right)\sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_{\mathrm{ID}}}z\right), \quad B_x \equiv 0 \tag{1.86}$$

基频分量应该远强于各级谐波分量, 对粒子运动的影响最大.

所以, 轨道平面中的基频磁场 (下标 0 表示在 $y=0$ 平面取值) 是

$$B_{y0}(z) = \hat{B}\cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_{\mathrm{ID}}}z\right), \quad B_{z0} = B_{x0} = 0 \tag{1.87}$$

B_{y0} 的绝对值在各磁极中心 ($z=n\lambda_{\mathrm{ID}}/2$ 处) 有极大值, 但磁极表面的 B_y 更

大. 实际获得的轨道平面磁场强度很大程度上取决于上下磁极之间的间隙与 λ_{ID} 之比, 间隙越大, 有效磁场越弱. 正常工作时, 插入元件的磁极间隙一般明显小于 λ_{ID}.

按励磁方式, 常见的插入元件有三种类型：①电磁型, 软铁制成的磁极上绕线圈, 改变励磁电流即可改变磁场强度; ②纯永磁型, 磁极由稀土合金 (钕铁硼或钐钴合金) 的许多永磁体磁块构成, 各磁块的磁化强度大致相等, 磁化方向按一定规律排列 (常用每周期上下磁极各四块, 上磁极按 ↑→↓← 的次序, 对应的下磁极则按 ↑←↓→ 次序排列), 改变磁场强度的方法是调节磁极间隙; ③混合型, 永磁体磁块与软铁交替排列, 也不用励磁电流, 磁场能比纯永磁型强. 前人总结了几种理论或经验公式, 可以计算各类插入元件的磁场分布.

在这种固定的直角坐标系中, 粒子横向运动的二阶微分方程是

$$x'' = -\frac{\sqrt{1+x'^2+y'^2}}{1+\delta}\frac{1}{(B\rho)_0}[(1+x'^2)B_y - y'B_z - x'y'B_x] \tag{1.88}$$

$$y'' = \frac{\sqrt{1+x'^2+y'^2}}{1+\delta}\frac{1}{(B\rho)_0}[(1+y'^2)B_x - x'B_z - x'y'B_y] \tag{1.89}$$

这两个方程不包含任何近似. 根据实测磁场分布, 可以用它们数值计算插入元件中的电子轨迹. 当不需要严格求解粒子轨迹时, 可以近似估算束流的中心轨道 $x_{\mathrm{c}}(z)$.

一般情况下, x_{c} 也是以 λ_{ID} 为波长的准周期函数, 在各磁极中心的弯转曲率半径最小, 轨道偏差最大. 该轨道也可以用傅里叶级数展开, 因为 x_{c}'' 近似地与 $-B_{y0}$ 成正比, 该轨道的平均项和基频项可表示为

$$x_{\mathrm{c}}(z) = x_0 + x_{\mathrm{M}}\cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_{\mathrm{ID}}}z\right), \quad x_{\mathrm{c}}' = -x_{\mathrm{M}}'\sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_{\mathrm{ID}}}z\right) \tag{1.90}$$

x_{c}' 是束流中心轨道相对于 z 轴的摆动角, 式中的 x_{M} 和 x_{M}' 分别代表 x_{c} 和 x_{c}' 的振幅. 图 1.5 是平面型插入元件中束流轨道和磁场曲线的示意图.

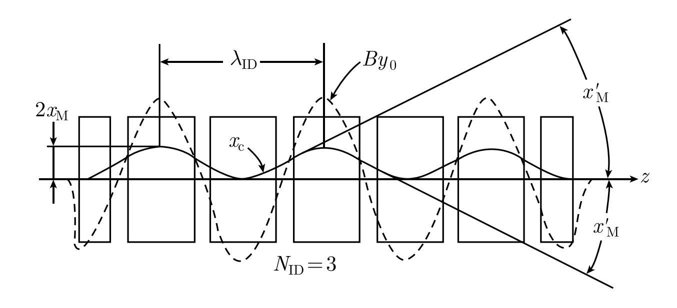


图 1.5 x_{c} 和 B_{y0} 的曲线示意图

轨道的振幅取决于电子能量、磁场强度和磁周期长度. 加速器物理学者习惯用量纲为 1 的参数 K 描述插入元件的特征, 其计算公式是

$$K = \frac{e}{2\pi m_{\mathrm{e}} c} \hat{B} \lambda_{\mathrm{ID}} = 0.934 \hat{B} \lambda_{\mathrm{ID}} \tag{1.91}$$

数值公式中, $\hat{B}$ 的单位为 T, λ_{ID} 的单位为 cm. K 与 x_{M} 和 x'_{M} 的关系分别为

$$x_{\mathrm{M}} = \frac{K}{2\pi\gamma} \lambda_{\mathrm{ID}}, \quad x'_{\mathrm{M}} = \frac{K}{\gamma} \tag{1.92}$$

式中, γ 为电子的相对质量. 参数 K 主要用于标志轨道摆动角的大小, 其数值对插入元件产生的辐射特性有极为重要的意义, 详见第 2 章.

插入元件的使用和调节会影响束流在整个储存环中的运动, 设计者和制造者的任务是使其不良影响尽量小.

置于第一位的要求是插入元件对全环闭合轨道的扰动几乎为 0, 无论其磁场强度有多强, 插入元件出口的束流中心轨道应该在入口轨道的延长线上, 既没有角度偏差 $\Delta x'_{\mathrm{c}}$, 也没有平行位移 Δx_{c}. 为此, 总长度 $L_{\mathrm{ID}} \approx N_{\mathrm{ID}} \lambda_{\mathrm{ID}}$ 的插入元件必须共有 $2N_{\mathrm{ID}} + 1$ 对磁极, 最外侧两对是半磁极 (图 1.5), 其磁场分布还必须满足

$$\int_{-\infty}^{+\infty} B_{y0} \mathrm{d}z \approx 0, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\int_{-\infty}^{z} B_{y0}(\bar{z}) \mathrm{d}\bar{z} \right] \mathrm{d}z \approx 0 \tag{1.93}$$

积分区域标志 $\pm\infty$ 表示积分贯穿插入元件全长. 这两个积分分别称为磁场的一次积分和二次积分, 其值与束流磁刚度的比分别约等于从入口到出口的 $\Delta x'_{\mathrm{c}}$ 和 Δx_{c}.

这种平面型插入元件的磁场也影响环的横向聚焦特性. 理论分析表明, 该磁场对 y 方向束流运动的扰动可视为一种四极场型误差, 其附加聚焦力由下式计算:

$$\Delta(F_y L) = \int \frac{\mathrm{d}z}{\rho^2}, \quad \frac{1}{\rho} = \frac{B_{y0}}{(B\rho)_0} \tag{1.94}$$

积分也贯穿插入元件全长.

该附加聚焦力必定大于 0, 而且不可能消除, 它产生的 ν_y 偏移和 β_y 畸变可以用式 (1.80) 和式 (1.81) 估算, 当磁场很强或束流能量较低时, 电子垂直振荡受到的扰动不容忽视, 往往必须调节若干四极磁铁的强度进行补偿. 另外, 如果该磁场区域之内的 B_y 基本不随 x 变化, 束流 x 方向聚焦特性受到的扰动很小.

插入元件磁场可能有各种高阶场分量 (这种磁场必定有三阶垂直聚焦八极场分量), 可能加剧非线性效应, 使动力学孔径缩小, 一般有必要通过粒子跟踪计算研究.

插入元件还使束流中心轨道的长度与直线段原长度 L_{ID} 相比略有增加, 其增量为

$$\Delta L \approx \frac{K^2}{4\gamma^2} N_{\mathrm{ID}} \lambda_{\mathrm{ID}} \tag{1.95}$$

对于储存环, 周长增加将使束流质心的 δ 稍微降低, 必要时可微调 f_{RF} 补偿.

插入元件是储存环原有弯转磁铁以外附加的 $1/\rho$ 不等于 0 的区段, 必然使五个同步辐射积分的值有所改变, 对环的运行有多方面的影响. 正比于 I_1 的动量紧缩因子 α 一般减小 (高能电子穿过插入元件的路径较短); 正比于 I_2 的电子每圈平均辐射能量 U_0 必定增大, 因此消耗的高频功率增加, 阻尼时间缩短; I_3 和 I_5 也会增大, 取决于它们的增量与 I_2 的增量的比, 稳态能散度和发射度可能变大, 也可能变小. 对于同步光源, 插入元件应该尽可能放在无色散或 η 函数绝对值较小的直线段内, 以免发射度明显增大, 亮度下降.

9. 关于注入和慢加速过程

同步光源的运行周期一般由 “注入束流 → 慢加速 (假定并非满能量注入)→ 稳定储存 → 废弃束流 → 再次注入” 等环节构成. 其中技术含量最高的环节是注入过程, 其任务是把来自注入器、通过传输线到达储存环注入点附近的外来电子束引入环中, 并使其中的许多电子被环中的电磁场 “俘获”.

注入系统的元件能提供特定的二极磁场, 偏转外来电子束的轨道, 使之进入储存环. 但是稳态运行与注入系统无关, 注入结束后, 该磁场对稳定储存的束流并没有作用. 注入元件由此分为两类:

第一类元件的磁场具有空间局部性, 称为隔板磁铁 (septum). 该词本意为很薄的隔离物如隔膜, 有人译为 “切割磁铁”, 似指它在慢引出束流时的功能. 隔板磁铁的磁场作用区域很靠近而不在环的粒子稳定运行区之内, 相距可能仅几毫米, 外来束被它偏转, 但隔绝磁场的 “隔板” 使环内几乎没有磁场. 注入过程结束后该磁场一般消失, 但无须很快. 隔板磁铁可看作束流传输线的最后有场元件. 外来束被其磁场偏转后的轨道一般与环内的束流参考轨道大致平行, 以下假定两轨道在同一水平面上但有一定间距 (这称为 “水平注入”), 而该次偏转可以在水平或垂直方向. 水平偏转隔板磁铁一般有 C 形铁芯, 磁极居上下, 用铜板做成水平的电流回路, 靠环一侧的铜板中的电流起磁场隔离作用, 该侧无铁, 磁轭在另一侧. 垂直偏转隔板磁铁的磁极在左右两侧, 上下为磁轭, 靠环侧的磁极做成开口向环的 V 形, 使其水平径向厚度甚薄, 但仍能起磁极的作用.

第二类元件的磁场具有时间的暂时性, 名为冲击磁铁 (kicker). 它提供快变化的脉冲磁场, 其时间特性与粒子回旋周期可比, 在微秒量级. 冲击磁铁是储存环上的元件, 磁场作用区域在粒子稳定运行必经之路上, 但只在注入时有所表现. 因为时间性要求, 冲击磁铁不能用软铁芯, 可以用空心线圈或铁氧体铁芯. 空心线圈型用铜条构成线圈回路, 当很大的脉冲电流通过时形成快变强磁场; 线圈安装在截面较大的容器内, 容器是环的真空室的一部分. 铁氧体铁芯有助于获得强磁场, 又有够快的时间响应; 框形铁芯和铜线圈一般套在环真空室之外, 该段真空室是陶瓷管, 内壁镀极薄的金属膜, 既防止在快变磁场下金属中产生涡流并造成对磁场的屏蔽和

延迟, 又避免成为高阻抗元件.

两类注入元件结合使用, 有多种方法可完成注入. 同步光源最常采用的是凸轨式注入, 其优点是注入新鲜粒子与保留已储存束流不矛盾, 容易实现束流积累.

图 1.6 是凸轨式水平注入的俯视示意图. 冲击磁铁能偏转环内束流的中心轨道, 三个冲击磁铁能使轨道形成脉冲性局部凸轨. 该凸轨在注入点向隔板磁铁靠拢, 但保持一定距离, 凸轨幅度随时间升降, 很快消失. 幅度足够高时注入的外来电子可能被俘获. 图中用粗实线画出某时刻包括凸轨在内的中心轨道, 已储存束流即沿此轨道行进; 虚线画出的是外来束的轨迹.

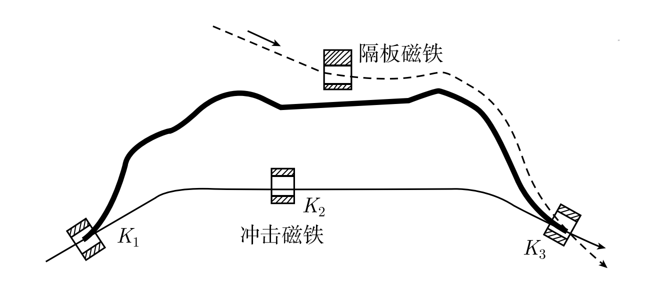


图 1.6　凸轨式水平注入俯视图

外来束流进入储存环之后将围绕中心轨道作水平振荡, 两者之间的距离标志振幅. 假如没有凸轨, 外来电子终将与隔板相撞. 但是如图 1.6 所示, 冲击磁铁造成的凸轨使外来电子的初振幅大为减小, 随着凸轨消失, 外来电子的振荡将完全处于环的真空室之内; 等效的另一说法是凸轨使接受度椭圆暂时向外平移, 将外来束流“接” 到该椭圆内部.

三个冲击磁铁能形成理想局部凸轨的条件与式 (1.78) 一致, 将凸轨局限于注入点附近的好处是大半环的中心轨道不受影响, 环的接受度不易被伤害. 环的 Lattice 设计必须为冲击磁铁预留合适的空间. 特别, 如果两点之间相移为 $n\pi$, 仅用两个冲击磁铁就能形成局部凸轨. 也可以使用四个冲击磁铁, 多余的一个自由度用于选择凸轨形状, 如让它在注入点与原中心轨道平行. 有很长的直线段的环往往用四个等强度冲击磁铁形成等腰梯形凸轨, 优点是凸轨区间没有其他磁铁, 凸轨参数选择和 Lattice 函数无关.

凸轨随时间的变化取决于冲击磁场脉冲波形, 可以是方波, 其后沿可以缓慢下降, 也可以是衰减的半正弦波. 如果凸轨有效作用时间不到一个回旋周期, 称为单圈注入; 长达几个回旋周期则称为多圈注入. 多圈注入成立的条件是凸轨稍收缩时外来束的振幅仍在环的接受度之内, 而且因为 ν_x 不是整数, 外来电子最初几圈回到注入点时, 相对于环中心轨道的位置并不相同, 有可能远离隔板, 不至于碰壁而

损失.

外来电子必须既处于横向接受度之内, 也落在纵向相稳定区之内, 才能够 “被俘获” 并在环中储存. 考虑纵向相空间的图像, 外来束流的质心能量必须与环的 E_0“对准”, 其能散度应该小于动量接受度 δ_{Acc} 或与之相近; 如果外来束流也分为多个间距较大的束团, 其间隔必须与环的 L/h 相等或有整数倍关系, 二者的时间关系必须正确锁定, 并且与冲击磁铁的脉冲时间匹配. 假如外来束流的质心与环的束团中心有明显差异, 新来的电子将开始 “集体振荡”. 一般情况下, 注入俘获过程中总有大量电子做大振幅振荡, 纵向振荡的特点之一是电子较大的相位差 (时间差, 即纵向位置差) 和较大的能量差 (及由此带来的水平闭合轨道差) 会在振荡中相互转化.

凸轨式注入的最大优点是容易实现多次注入. 只要最大凸轨仍与隔板有一定距离 (σ_x 的 3~4 倍), 环内已储存的束流基本不丢失. 每次注入后, 外来电子群较大振幅的横向振荡和纵向振荡都受到同步辐射阻尼, 它们在相空间内占有的体积收缩, 逐渐融入已储存束流. 两次注入的间隔应与阻尼时间同量级. 经多次注入, 束流就得到积累.

注入粒子跟踪计算能确定注入的俘获效率. 如果凸轨移动量过大, 已储存束流太靠近隔板, 会有可观的损失; 如果移动量过小, 外来电子的振幅太大, 存活率会降低. 冲击磁铁强度的选取是一种折中. 采用准连续束流 (如直线加速器束流) 注入和多圈注入有助于提高注入速率, 但俘获效率可能较低. 如果冲击磁铁强度失配或同步性不良, 将造成凸轨畸变、非局部化 (外部有残余凸轨) 或已储存束流的大幅度振荡, 都不利于束流积累.

慢加速过程在已积累足够多的电子后开始, 全环的磁场以很慢的速度 (典型用时为几分钟) 同步增强. 增强的方式必须保证两个横向的振荡都不失去稳定性, 工作点始终避开共振线, 束流闭合轨道周围有足够大的孔径.

在这一过程中, 电子束通过纵向振荡自动得到加速, 能量则由高频腔提供. 其原理可这样理解：假设环的弯转磁场稍有增强, 原来的同步电子的能量自然显得偏低, 轨迹无法继续与束流中心轨道一致, 必将走在偏能粒子轨道上, 于是绕环一周用的时间变短, 回到高频腔时不能保持同步. 这并不是灾难. 其他电子中, 必另有某个能量稍高的电子恰足以沿中心轨道行进, 而且纵向位置合适, 正好担任新的同步电子, 其能量与相位都可暂时不变, 成为束团的新的中心, 别的电子都绕着它振荡, δ 也以它的能量为基准计算, 包括前任同步电子 (它开始时 $\delta < 0$, z_{d} 不断增加, 因而从高频腔得到更多的能量). 总体说来, 多数电子获得的能量将多于同步辐射损失. 磁场持续增强, 同步电子的头衔不断轮替, 全体电子的能量就逐渐提高. 慢加速过程中, E_0, U_0, ϕ_{s} 等参数都在改变, 高频腔电压一般必须相应提高 (否则会因过电压因子和动量接受度减小而造成粒子损失), 这些必定加剧电子的纵向振荡. 恰当

的慢加速过程应保证电子密度最高的部分始终位于相稳定区中部, 由于存在同步辐射阻尼, 加剧的振荡不会成为严重的问题.

提升注入器的能量, 实现满能量注入能有效地改进光源的运行. 为说明这一点, 图 1.7 示意性地绘出三条曲线, 纵坐标和横坐标分别为流强 I 和时间 t, 图 1.7(a)~(c) 分别对应于低能注入、满能量注入和所谓 “Top-up 注入” 三种情况, 以便对比. 三张图中假设最大运行流强 $I_{\max}$ 保持不变. I–t 曲线下的面积 $\int I\mathrm{d}t$ 称为该光源在这段时间的积分流强, 它与每个实验站得到的同步辐射通量成正比, 是光源的供光能力的量度.

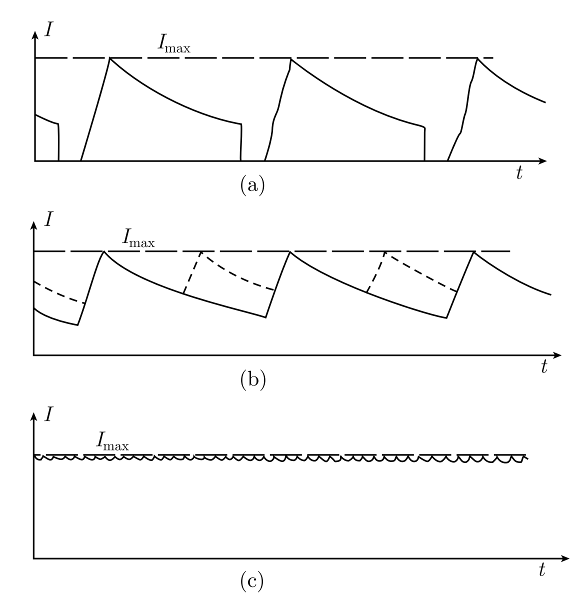


图 1.7　低能注入、满能量注入和 Top-up 注入示意图

低能注入 (图 1.7(a)) 时, 束流衰减到某一程度就不得不废弃, 然后磁铁要标准化 (电流从 0 到极大值数次反复, 以消除磁滞回线对电流–磁场关系的影响), 再根据注入能量重设磁铁和高频系统等的参数, 从零开始注入, 积累束流并慢加速, 再次开始从最大流强衰减.

满能量注入 (图 1.7(b)) 时, 整个注入过程中机器参数无须变动, 以补充束流代替丢弃束流, 也不必慢加速. 因为注入相对简便易行, 如果在衰减周期的中途加注一次 (图 1.7(b) 中虚线所示), 虽然 $I_{\max}$ 不变, 流强最小值却明显增大, 积分流强得益甚多.

将这种加注的办法推到极致, 就是 Top-up 注入 (据说该词本应写为 Top-off, 意为 “到顶即停的注入”, 现在其译法尚无定论, 有 “恒流注入”、“近顶注入” 或意译

的 "准恒流运行" 等几种), 如图 1.7(c) 所示. 采用 Top-up 注入时, 注入频率很高而每次注入的电荷量不多, 流强刚有衰减就及时补充, 积分流强得到最大化. 其难点是注入的俘获效率必须很高, 注入凸轨的匹配和同步必须相当完美, 才能使用户采集数据不受频繁的注入打扰.

事实上, 满能量注入避免了低能束流寿命短、阻尼时间长、较易不稳定等问题, 一般意味着 $I_{\max}$ 也明显增大. 由于所有磁铁电源、高频腔压等状态都始终不变 (包括超导磁铁可恒流运行), 可以免受磁滞现象带来的磁场不确定性之苦, 用户最在意的光源位置稳定性等性能比低能注入强得多. Top-up 注入还能使光束线光学元件的热负荷近似恒定, 选用垂直孔径甚小的插入元件时不受量子寿命变短的限制, 更为用户所欢迎.

关于 Lattice 函数的几点小结. 至此, 可以对储存环不同器件对 Lattice 函数的大小有何要求加以小结. 有了这些知识, 非加速器专业人员就可算已经了解这三个函数.

假设某地的 β_u 较大, 意味着: 该地的束团尺寸 σ_u 和单个粒子 u 方向横向振荡的振幅较大 (都正比于 $\sqrt{\beta_u}$); 振荡相位 φ_u 在该地变化较慢, 振荡相对平缓; 一般 γ_u 较小, 所以束流发散角 $\sigma_{u'}$ 较小; 如果该地发生某种微扰, 对别处的影响力一般较大, 如果别处发生微扰, 该地的反应一般较敏感 (对二极场型误差, 影响力和敏感度都正比于 $\sqrt{\beta_u}$; 对四极场型误差则都正比于 β_u). β_u 较小的含义正与此相反.

类似地, 假设某地的 η 大于 0 且较大, 意味着: 该地动量不同的粒子的闭合轨道有较大的色散, 粒子的 δ 越大, 在该地的轨迹越倾向于偏向环的外侧, δ 小于 0 则倾向于内侧; 束流能散对该地的束团尺寸 σ_x 有较大的贡献; 该地的粒子能量变化 (辐射损失或外加电场补充) 对横向振荡有较强的耦合作用. 对 η 近于 0 或小于 0 的情况可以类推.

所以, 束流位置监测器、校正磁铁和注入元件应该放在 β_u 较大的地方 (一般较靠近 u 方向聚焦的磁铁); 垂直间隙较小的插入元件应放在 β_y 较小的地方, 如果该元件要求束流发散角小, 则该地的 β_x 应该较大; 利用轨道色散进行色品校正的六极铁应该放在 η 较大的地方, 该地 β_x 和 β_y 的大小相差愈远愈佳; 高频腔和插入元件一般应放在 η 的绝对值小的地方, 如 η 和 η' 皆为 0 的无色散段.

10. 同步辐射源主要子系统简介

同步光源由许多个子系统构成, 光源的正常运行要求所有子系统都正常发挥功能.

同步辐射源的子系统一般包括: 磁铁系统、磁铁电源系统、高频系统、真空系统、注入系统、束流测量系统、控制系统、插入元件、注入器、束流传输系统、辐射防护系统, 还有多个直接为用光实验服务的光束线、实验站, 以及一些与公用设施

有关的辅助系统, 如供电系统、低电导率水冷却系统、循环水恒温系统、压缩空气动力系统、低温系统 (为超导器件服务)、空调采暖 (或室内空气恒温) 系统等.

注入器 (直线加速器或增强器) 和束流传输线将在 1.2.2 节 ~1.2.4 节介绍, 束流在它们中的运动规律与储存环既有共同或相似之处, 又有其特殊性. 插入元件和注入系统的工作原理已见于前文, 光束线、实验站和各种公用辅助系统不在本章中讨论.

储存环的磁铁系统指为约束电子横向运动提供稳定磁场的各种直流磁铁. 其中, 二极磁铁用于使电子束的轨道弯转, 同时产生同步辐射; 四极磁铁用于约束电子的横向振荡, 或者说将电子束横向聚焦 (严格地说, 在一个横向聚焦而在另一横向散焦); 六极磁铁用于校正色品; 八极磁铁用于提供朗道阻尼, 克服束流横向不稳定性; 轨道校正磁铁用于校正束流的闭合轨道; 斜置四极磁铁用于校正或调节两个横向之间的耦合.

多数磁铁用含碳量低、剩磁强度较弱的软铁制造的铁芯, 铁芯可以是锻成或铸成的整块磁铁, 但大批量生产的二极、四极、六极磁铁大多是 “叠片型” 的, 即用形状相同的许多软铁薄片叠压紧固而成, 目的是减小励磁电流改变引起的涡流, 并改善磁铁的一致性. 这些软铁薄片可以用冲压或线切割的方法制造. 磁铁线圈的导体一般用铜, 如果电流密度高, 往往用矩形横截面、中有圆孔的条形铜材绕制, 供电时在孔中通水 (低电导率的去离子水) 冷却. 磁铁制造的主要技术要求是使设计磁场强度或梯度在规定的 “好场区” 内足够均匀, 该磁场分量与励磁电流强度之间有比较确定的对应关系, 而不应有的磁场分量如高阶场足够小. 同类型的许多块磁铁应该有良好的一致性. 如果励磁电流有一定的工作范围, 如光源中的束流要经过慢加速, 这些要求应在该范围内都得到满足. 由于计算技术进步, 通过磁场计算确定磁铁和线圈的几何形状, 使磁铁达到设计要求已不是难事.

为了让磁铁正常工作, 高精度的磁场测量和磁铁安装准直是两个关键性环节, 二者都有丰富的物理内容, 相关数据是分析光源表现的重要依据.

这些磁铁都应配有高精度的直流稳流电源, 其电流强度能保持恒定并能用计算机精确控制. 磁场波动会影响束流的行为, 特别是光源位置的稳定性, 所以电源一般必须有良好的稳定度 (长时间的电流回读数差异)、可再现性 (reproducibility, 多次赋值的电流回读数差异)、纹波 (整流后残余的工频及其谐波分量) 和控制分辨率 (回读及控制的最小步长). 这些电源的工作电流、最大功率等特性可能相差悬殊, 要求的技术指标当然并不一样, 对二极、四极磁铁电源的要求一般最严格. 运行期间, 磁铁本身很少出现故障, 其制造误差、安装误差基本上固定不变, 而磁铁电源系统的故障率往往较高, 需要时刻关切, 加强维护.

储存环高频系统又称为射频系统或 RF 系统, 它的功能是补充电子的辐射能量损失, 并在慢加速过程中提供加速电子的能量. 高频系统由高频信号源、前级放大

器、高频功率源、微波馈送系统、高频腔和低电平控制回路等组成. 信号源产生稳定的单一频率高频信号, 即 f_{RF}. 功率源可以用速调管或四极电子管, 要求能稳定地输出足够高的微波连续功率. 馈送系统将微波从功率源馈送到高频腔耦合器入口, 可以用中空的波导管或由内、外导体组成的同轴馈管, 中途应配有必要的监测手段和多种微波器件, 如换向开关、三通、能制止反射功率回到功率源的环行器、能吸收反射功率的负载等. 高频腔安装在光源的直线段上, 可以是常温腔或低温超导腔; 腔的内壁是良导体, 一般以束流参考轨道为中心轴线, 微波功率馈入后腔内能形成绕该轴线旋转对称、电场沿轴线方向的高 Q 值驻波电磁场; 腔的谐振频率可在一定范围内以机械方式调变, 如通过移动调谐活塞改变腔的容积; 工作期间, 腔的温度必须保持恒定, 所以常温腔壁应该有冷却水的通道. 低电平回路 (low level loop) 指几个弱电的闭环反馈电子学控制线路, 分别称为幅控回路、频控回路和相控回路, 三个回路都从腔中读取电磁场的信号, 经过比较、放大, 幅控回路通过电控衰减器使输入高频功率源的信号增强或减弱, 调节输出功率, 使腔的峰值电压与运行人员的设定值一致; 频控回路驱动机械装置, 调整腔的谐振频率; 相控回路则通过电控移相器控制输入信号的相位, 使高频腔电磁场的相位稳定. 束流经过高频腔, 带走一部分微波功率, 并激发起电磁场, 使腔的等效阻抗改变, 这称为 “束流负载效应”. 三个回路能克服该效应的不良影响, 特别是频控回路, 它能随束流强度调节高频腔相对于工作频率 f_{RF} 的失谐量, 一方面抑制罗宾逊不稳定性, 另一方面使腔向功率馈入管道反射的高频功率始终保持在较低的水平.

环的高频系统涉及大功率微波的产生、传输与反射, 微波、高频腔与束流三者间的相互作用等复杂的物理和技术问题, 一般是同步光源的重大故障来源之一.

储存环真空系统是大规模的超高真空系统, 它为束流提供能够长时间存活的环境. 所谓大规模, 指连通容积大、表面积大、通道 (有束流注入管道和多条光束线) 多、器件数量多; 所谓超高真空, 指其典型的动态 (有束流运行时) 真空度即残留气体压强应该为 1×10^{-9}Torr 左右, 静态真空度一般再小一个量级. 一方面, 和一般真空系统相同, 该系统有许多各种类型的泵、阀和真空度测量规, 包括真空室管道、高频腔、注入元件等所有器件都要经过严格的多道工序预处理, 要保持表面的高度清洁, 组装后要有检漏和烘烤除气的手段. 另一方面, 作为光源的容器, 还需要处理一些特殊问题：周长为几十到数百米的环形真空室闭合安装, 要在多处采用波纹管以实现柔性连接, 同时有些位置 (如与束流注入管道和光束线的交叉点, 安装束流位置监测器处) 必须固定; 要减小真空室的阻抗, 在截面尺寸变化处尽量采用平滑过渡, 在泵口等处采取屏蔽措施; 要应付同步辐射照射真空室壁引起的气体分子解吸、温度升高等问题, 如装设隔离逸出分子与束流通道的 “前室”、通水冷却的 “光子吸收器”、离子清洗电极, 对器件表面进行除气、镀镆等特殊的预处理.

无论是安装初期的真空调试, 还是泄漏事故以后的真空恢复, 都需要耐心细致、

按部就班的工作, 耗时可能以星期计算. 光源的每个工作人员都应该一丝不苟地执行有关操作规程, 像爱护自己的眼睛一样保护储存环的真空.

束流测量系统又名束流诊断 (beam diagnosis) 系统, 它包含许多器件. 这些束流监测器分布在环的各处, 除了插入荧光靶等阻挡式测量手段以外, 它们或者利用束流的近场, 一般是感应电信号, 或者利用其远场, 即引出并观察同步辐射, 分别对束流的流强、粒子振荡频率、质心轨迹位置 (闭合轨道位置)、横截面尺寸、纵向束团电荷分布等物理量进行无阻挡测量. 束测系统的设计和运用需要电磁学、光学等多方面的物理知识和信号读取后的滤波、检波、放大、数字化、传输、显示、存储等多种电子学技术的良好结合.

同步辐射源的控制系统和其他大型装置的自动控制基本相似, 一般以大量的 "设备级" 分布式智能器件执行指令、搜集信息 (往往加以预处理) 和必要时发出警讯, 以总线传输信息与指令, 以数据库存储设备的设定状态和实际状态, 而上级计算机负责指挥信息的征集、处理、归档, 运行各种应用程序和危机处理程序, 发出指令. 系统通过控制台提供各种界面, 与运行人员交流.

束流测量系统和控制系统分别是运行人员的感觉器官和大脑的延伸. 两者都用到大量的现代高水平信息技术成果, 套用两个常用词语, 其发展方向是 "与国际接轨" 和 "与时俱进". 国际加速器界已逐渐形成了求大同存小异、相对规范化的模式, 仪器、元件等硬件追求商品化, 软件则共享、相互借鉴与各实验室自我开发相结合. 例如, EPICS (experimental physics and industry control system) 是多家大实验室联合创建、世界共享的软件体系, 中国内地三家同步辐射源都以 EPICS 为框架开发、建立了自己的控制软件系统.

辐射防护系统保护员工、公众和环境不受到高能电子与真空室壁或残留气体分子碰撞而形成的辐射的伤害. 对多数光源, 主要危害来自轫致辐射产生的硬 X 射线和 γ 射线, 由 (γ, n) 反应生成的中子, 以及核反应生成物的次级辐射. 光源辐射防护系统的设计、建造、检查和运行都必须贯彻 "安全第一"、"失效导致安全"、"确保严重事故不可能发生" 等原则. 防护措施主要有：①为加速器设计和建造屏蔽, 如隧道、坑道 (包括堆土层)、水泥墙、铅砖、铅屏等, 保证屏蔽之外属于相对安全的区域. ②根据辐射剂量率水平, 将光源周围的人员活动区域分为禁止进入区、限制进入区和非限制区, 为前两种区域设立门禁、警示、安全联锁、应急保护等手段, 如这些区域即将进入不安全状态 (加速器准备启动, 或准备开始注入) 时, 有音响、闪光报警; 进入不安全状态后, 门不能轻易从外面开启; 此时, 一旦门被打开, 或者区域内有人按下了急停开关, 安全联锁装置动作, 该区域立即自动退回安全状态 (加速器束流源关闭, 或 "束流阻断器" 被放到束流传输线中), 此后, 除非专业人员在当地为联锁装置手动复位, 不安全状态不能从控制台上恢复. ③建立完备的辐射剂量监测制度, 包括对区域、对人员、对环境、对加速器沿线 (称为束流损失监测) 进

行持续监测, 在维修等必要情况下进行剂量率监测. ④以实验室主要负责人为首组建安全组织, 为辐射安全和一般性安全 (如电气、消防、机械、起重、微波辐射、强磁场、易燃易爆品等) 制订周密的安全操作规程, 昭示周知, 并要求全体员工严格遵守. 例如, 当运行人员要求所有人暂时离开某区域时, 在场的其他人员应该主动配合, 尽快有序地离开.

每个从事与同步辐射有关的事业的人员, 都应该以 "战略上藐视, 战术上重视" 的正确态度和高度的责任心对待辐射安全问题, 深入理解并模范遵守有关规定.

1.2.2　电子直线加速器

射频直线加速器是加速电子最常用的机型之一, 能够将动能并不高的阴极发射电子持续加速, 根据具体的加速器整体设计, 获得能量、流强、品质 (一般用能散度和横向束流发射度衡量) 和时间结构等技术指标达到不同要求的电子束. 基于电子储存环的同步辐射源一般采用射频直线加速器担任注入器或者 (增强器之前的) 前级注入器, 有些新型光源如自由电子激光装置也可能直接利用射频直线加速器产生的电子束, 称为基于直线加速器的辐射源.

1. 射频直线加速器加速结构的主要特点

图 1.8 是这种加速结构横剖面的示意图.

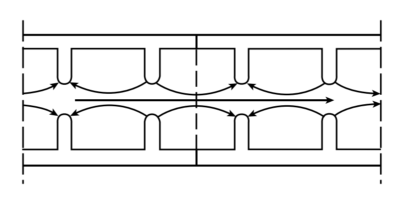


图 1.8　射频直线加速器加速结构示意图

电子直线加速器的加速段一般用良导体制成, 基本上呈旋转对称的周期性结构, 每个周期称为一个单元 (cell). 微波功率馈入后将在其中形成电场在轴向的交变电磁场. 图 1.8 显示了这种加速结构产生交变电磁场的环境、电场作用力的方向和粒子的运动轨迹.

直线加速器交变电磁场的频率 f_{Linac} 一般为数百兆赫兹到 10GHz 量级, 属于无线电波频率 (radio frequency, RF), 又译为射频. 同步辐射源注入器的 f_{Linac} 大多在 3GHz, 称为 S 波段, 最常用的是 2856MHz 和 2998MHz 两种, 对应的电磁波在真空中传播的波长 λ 分别约为 10.5cm 和 10cm. 按电磁能量是否沿轴向持续传播, 加速结构分为 "行波型" 和 "驻波型" 两类. 电磁场在加速结构各单元中的相位不同, 相邻的两个单元的相位差称为该加速场的 "模式", 如图 1.8 中相邻单元的电场方向相反, 称为 π 模. 常规行波型加速管最常用的是 $2\pi/3$ 模, 由三个单元构成一个完整的周期, 其优点是单位长度微波功率损耗对应的轴向电场强度最大. 该电场强度又叫加速梯度, 容易达到 10MV/m 以上, 是射频电磁场的加速能力的量度, 取决于加速结构和输入电磁波的功率. 某种意义上, 这种交变电磁场靠沿加速管壁往复

流动的壁电流维持, 由于管壁有电阻, 微波功率必有损耗, 并使加速管发热. 因为存在损耗, 也因为电子束要吸收一些能量, 行波型加速管的电磁场功率在传输过程中逐渐减小, 加速结构的设计由此分为 “等阻抗” 和 “等梯度” 两种类型：前者从头至尾所有单元的尺寸保持一致, 因此各单元的阻抗相同, 微波功率在传输中以不变的衰减率呈指数函数型逐渐衰减, 加速梯度也相应下降; 后者各单元的尺寸有所不同, 主要是束流通道的孔径从头至尾依序略为减小, 以保持轴线上的加速梯度大致为常数.

一般用 $zr\theta$ 柱坐标系描述直线加速器中的电磁场和粒子运动. 该坐标系的 z 轴沿加速结构的中心轴线 (也就是粒子束的中心轨道) 指向前方; r 坐标代表径向位置, 另一个坐标 θ 则代表角向位置. 频率为 f_{Linac} 的交变电磁场基模在 z 轴上只有 E_z 分量; 而在轴外 ($r \neq 0$ 处) 的任意位置, 电场有 E_z 和 E_r 分量, 但没有 E_θ 分量, 磁场却只有旋转的 B_θ 分量. 根据麦克斯韦方程, 不难写出近轴区域内该电磁场的近似表达式, 本书从略.

行波加速场的特点是电磁场的能量和相位都沿 z 轴向前移动. 此时刻某点的加速场的相位 (如电场的峰值, 对应余弦函数的 0°) 下一时刻将移动到该点前方的另一点, 这种移动的速度称为相速度 v_{p}. 相速度是 “信息转移” 的速度, 一般明显大于场的能量沿加速管前进的速度 (称为群速度). 如果电磁场在光滑的圆筒内传播, 相速度大于光速, 但在直线加速器的加速管内, 它可以小于或等于光速, 所以加速管内周期性设置的金属盘片是一种慢波结构, 这种行波型加速管又称为 “盘荷波导”(disk loaded waveguide).

如果加速过程中粒子的速度总在变化, 保持不断加速的难度当然较大. 加速电子的射频直线加速器相对比较简单, 因为电子容易达到具有相对论性的能量 (3.5MeV 时 $\beta = 0.99$), 此后其速度就很接近光速, 几乎不再改变. 所以, 作为光源的注入器, 除去开始部分很短的一段以外, 直线加速器的大部分加速管可以有同样的结构, 称为主加速段.

这种行波型加速器主加速段的相速度等于光速 c, 每个单元的长度都等于波长 λ 的三分之一 (2π/3 模), 其他尺寸可用电磁场程序计算, 以保证该结构有合适的加速梯度 (主要取决于盘片的孔径和输入功率) 和准确的谐振频率 (主要取决于腔室的内径).

2. 行波型直线加速器中电子纵向运动的要点

行波型加速结构中的电场沿轴线方向, 随时间演变和随空间移动都呈周期性变化, 变化规律可以用三角函数描述.

图 1.9 显示的是电场强度 E_z 随空间变化的情况. 某一位置的电子此时刻是否得到加速, 取决于它所处的电场相位 ϕ. 按笔者的习惯, 图中 $E_z > 0$ 的区间对应的

是加速相位. 束流中的电子以各自的速度沿 z 轴前进, 图中的电场仿佛也在以相速度向前飞驰, 两种速度未必相等, 所以电子的相位在加速过程中有可能改变.

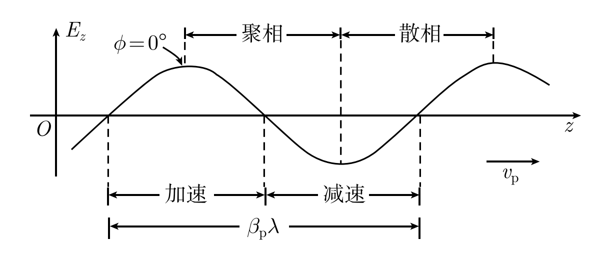


图 1.9　行波型直线加速器中的电场

纵向运动的自变量为电子的 z 坐标, 两个状态变量分别选用其所处电场相位 ϕ 和相对能量 γ, ϕ 标明电子和行进的电磁波的相对位置, 而 $\gamma = E/(m_e c^2)$, 正比于电子的总能量 E. 可以想象, 最理想的情况是电子速度 v_z 等于波的相速度 v_p, 并且电子始终处在加速相位, 处于峰顶更佳. 如果两者不相等, 电子与图 1.9 中的电场就有相对 "滑动", 电子的相位在加速过程中改变, 这个现象称为 "滑相", 是直线加速器电子纵向运动的突出特点. 当 v_z 小于 v_p 时, 电子逐渐落后, 称为向后滑相, 反之则电子向前滑相, 逐渐超前.

综合考虑加速和滑相, 直线加速器中电子的纵向运动方程是

$$\frac{d\gamma}{dz} = \frac{e}{m_e c^2}\hat{E}_z(z)\cos\phi \tag{1.96}$$

$$\frac{d\phi}{dz} = \frac{2\pi}{\lambda}\left(\frac{1}{\beta_p} - \frac{1}{\beta}\right) \tag{1.97}$$

式中, $\hat{E}_z$ 为电场峰值, 可以随 z 变化 (如逐渐衰减); λ 为行波电磁场的波长; β_p 和 β 分别为相对于光速的相速度和电子前进速度, 即 $\beta_p = \frac{v_p}{c}$, $\beta = \frac{v_z}{c} = \sqrt{1-\frac{1}{\gamma^2}}$.

一群电子滑相时, 其相位分布宽度 $\Delta\phi$ 有可能改变. 如果走在后面的电子因加速而获得的能量多于在前面的电子, 无论向后或向前滑相, $\Delta\phi$ 都趋于减小, 使电子群 "聚相", 电子越不具有相对论性, 聚相效果越明显; 反之, 如果跑在前面的电子获得的能量较多, 电子群被 "散相", $\Delta\phi$ 趋于增大. 图 1.9 中标出了电子群分别被加速、减速、聚相和散相对应的相位区段.

直线加速器电子束的源头是电子枪. 早期的直线加速器大多采用热阴极直流栅控电子枪, 它给灯丝通电, 将阴极加热, 以 80~250kV 的直流阳极高压吸引从阴极逸出的电子, 电子因而获得基本相同的初始动能. 栅级的作用是可以加一定的负压使电子束不能穿过栅级到达阳极, 从而将电子枪关断. 当开通时, 这种常规电子枪提供的是直流低能电子束. 为了在主加速段中获得较好的加速和聚相效果, 斯坦

福直线加速器中心首创了标准的 “预聚束器 (prebuncher)+ 聚束器 (buncher)” 两级聚束方式, 使这样的电子束预先被聚成许多个束团, 同时得到初步加速.

预聚束器是有束流通道的腔体, 腔内建立频率等于 f_{Linac} 的驻波型加速电场. 聚束器则是很短的一段行波加速管, 相速度 v_{p} 比电子枪出口束流的速度大, 但比光速小. 穿过预聚束器的电子受到快速变化的电场作用, 能量有增有减, 其速度 (此时电子远未达到相对论性) 沿 z 轴大致呈三角函数状分布, 称为 “速度调制”. 电子通过后继的漂移段所用时间因此不同, 快者向前赶, 慢者相对落后, 形成 “密度调制”, 每两个高密度群的间距等于波长 λ, 初具束团的雏形. 当密度调制恰到好处之时, 让电子束进入聚束器并将各高密度群置于聚相相位, 这些电子就发生集体的快速向后滑相和猛烈的聚相 (有些尾部电子会滑过电场最高处, 然后速度超过 v_{p}, 又向前滑相). 如果各种参数选择恰当, 到聚束器出口, 电子束的平均速度已提高到约等于聚束器的 v_{p}, 并聚成一个个束团, 每个束团的 $\Delta\phi$ 不太大.

微波电子枪是直线加速器技术近年来的一项突出进展. 微波电子枪的阴极到出口之间是腔形结构, 可以建立频率等于 f_{Linac} 的很强的纵向微波电场. 能受到电场加速而从枪口输出的电子从开始就分成束团, 而且初始动能较高, 初相 $\Delta\phi$ 较窄, 有利于后续的加速. 微波电子枪可以采用热阴极或者光阴极, 后者仅当阴极受到极短的激光脉冲轰击时才释放出电荷量很高的电子团, 所以 $\Delta\phi$ 更窄, 电子初始性能的一致性更佳.

不论来自什么电子枪, 进入 v_{p} 等于 c 的主加速段的电子束应该是初始动能足够高, 但还不够相对论性 (平均速度的典型值约为 $0.75c$) 的一串电子束团, 并且每个束团的中心都在聚相的相位上. 随着电子束的前进, 各束团迅速向后滑相, 电子的能量提高得很快, $\Delta\phi$ 也明显收缩. 此过程中, 会有些初相位不合适的电子 (主要指常规电子枪的束流) 可能因为严重减速而在中途损失, 其余电子则称为被行波电磁场 “俘获”. 直线加速器束流的纵向充分聚相和电子初步达到相对论性这两个过程将在主加速段第一加速管的前部 (长 0.5~1m) 同时完成. 从电子枪出口到这一位置的区间称为 “聚相段”, 以后的加速中基本不再有滑相现象. 电子束团在第一加速管后半段的相位和进入其他加速管的相位都应该在 $0°$ 附近, 大致保持不变, 以便尽可能多地从电磁场获得能量.

因此, 直线加速器电子束具有双重的脉冲时间结构:“宏脉冲” 的长度等于电子枪发射脉冲与可用微波功率脉冲 (除去加速管 “建场时间”) 的重叠部分, 实际上是一个 “微脉冲” 串, 微脉冲之间相隔距离都等于 λ, 每个微脉冲的长度与聚相结束时的 $\Delta\phi$ 对应.

电子直线加速器物理设计的核心是用式 (1.96) 和式 (1.97) 计算不同初相的电子在各个微波电场器件中的纵向运动, 从而对各器件的入口相位、电场峰值等参数进行优化.

描述直线加速器束流纵向特征的主要参量是质心能量、束流强度、能散度和束团长度. 其中的能散度有两个来源, 一是初相不同的电子在聚相过程中得到的能量不尽相同, 二是在后来的加速中由于 $\Delta\phi$ 有一定宽度而累积的能量差异. 聚相完成后, 被俘获的电子总数、微脉冲长度基本维持不变, 能散度可谓大局已定. 后面的加速管的馈入功率和相位基本上只能影响出口束流的质心能量. 可见聚相段在直线加速器设计和运行中的极端重要性.

第一加速管之后的主加速段内, 电子的能量增益可以简单地用下式近似计算：

$$\gamma(z)=\gamma_0+\frac{e}{m_{\mathrm{e}}c^2}\cos\phi\int_0^z\hat{E}_z(z*)\mathrm{d}z* \tag{1.98}$$

式中, γ_0 为 $z=0$ 处的电子相对能量, 电子的相位 ϕ 在每个加速管内保持不变.

3. 直线加速器中电子横向运动的要点

为了描述电子在聚相段和整个第一加速管内的横向运动, 一般也采用 $zr\theta$ 柱坐标系. 仍以 z 为自变量, 两个状态变量则选用径向位置坐标 r 和 $r'=\mathrm{d}r/\mathrm{d}z$(符号 $'$ 代表对 z 的微商), 后者正比于径向动量 p_r, 是坐标 r 沿前进方向的变化率, 或者说轨迹 $r(z)$ 与 z 轴的夹角. 与坐标 θ 有关的角向运动描述电子绕 z 轴的旋转, 一般并不是关注的对象.

行波型直线加速器中电子的径向运动方程是

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}(\beta\gamma r')+\frac{e}{m_{\mathrm{e}}c^2}Q(z)r=0 \tag{1.99}$$

式中, $Q(z)$ 为径向聚焦力系数, 它大于 0 时起聚焦作用, 小于 0 时散焦, 可视为三项之和, 即 $Q=Q_1+Q_2+Q_3$. 这三项分别是

$$Q_1=-\frac{\pi}{\lambda}\hat{E}_z(z)\left(\frac{1}{\beta_{\mathrm{p}}\beta}-1\right)\sin\phi+\frac{1}{2\beta}\frac{\mathrm{d}\hat{E}_z}{\mathrm{d}z}\cos\phi \tag{1.100}$$

$$Q_2=-\frac{\mathrm{Z}_0}{2\pi}\frac{I}{(\beta\gamma)^2R^2} \tag{1.101}$$

$$Q_3=\frac{e}{4m_{\mathrm{e}}}\frac{B_z^2}{\beta\gamma} \tag{1.102}$$

这三式中, 电磁场参量如电场峰值 $\hat{E}_z$, 波长 λ, 相对相速度 β_{p} 等已在给出式 (1.96) 和式 (1.97) 时说明; ϕ 仍是电子所处的电磁场相位, ϕ 和描述电子能量的参数 γ, β 随 z 变化的规律已在研究纵向运动时通过计算得到; $Z_0=\mu_0c\approx377\Omega$ 为 “真空阻抗” 的常数, I 为束流强度, R 为束流的包络半径. 其定义见下文关于 Q_2 项的说明; B_z 为外加的轴向聚焦磁场的强度.

三项中, Q_1 来自微波电磁场的作用. 电场的 E_r 分量对电子施加与 r 成正比、与 E_z 相差 90° 相位的径向力, 遗憾的是, 当电子处于纵向聚相的相位即 $\sin\phi$ 大

于 0 时, 该径向力必是散焦力 (这与在某一横向聚焦的四极磁场必在另一横向散焦有类似的哲学寓意); 同时, 微波场的 B_θ 分量与 E_r 同相位, 但对电子施加的径向力总与 E_r 相反, 使其作用减弱, 所以式 (1.100) 中的 $\sin\phi$ 项是两个代数式的差. 该式的 $\cos\phi$ 项仅当电场峰值随 z 变化时存在, 相应的 E_r 分量与 E_z 同相位. 就 $\sin\phi$ 项而言, 对于低能电子, 与电子速度 v_z 成正比的磁力很小, 电场散焦力不容忽视; 有趣的是, 在 v_p 等于 c 而 v_z 接近 c 的主加速段中, 纵向几乎不再聚相, 因为 $1/\beta - 1 \approx 1/(2\gamma^2)$, 径向散焦力也几乎消失, 反比于 γ^2 而越来越小.

Q_2 项是电子束 “空间电荷效应” 线性部分的近似表达式. 该式假设流强为 I 的束流中的电荷在半径为 R 的类圆柱体内均匀分布, R 是径向偏离最大的电子的 r 坐标, 称为包络半径. Q_2 恒为散焦力, 正比于 I 而反比于 $\beta\gamma R$ 的平方, 随着电子能量升高而迅速减小, 其原因一是电荷密度随 v_z 增加而减小 (电荷连续性定理), 二是 Q_2 也反映了同号电荷间的库仑斥力与同向电流间的磁场引力的差, 两者的合力正比于 $(1-\beta^2)$. 低能电子速度低, 磁场引力很弱, 斥力有压倒性优势; 相对论性电子间的磁场引力却几乎将电荷斥力抵消.

显然, Q_1 和 Q_2 这两项增大了直线加速器中电子横向运动问题的难度, 对聚相段的低能电子尤为严峻. 为了约束聚相段的电子横向运动, 因为轴向空间位置受到限制, 一般在该段束流管道外面套上螺线管线圈, 用轴向磁场 B_z 实施横向聚焦.

Q_3 项正是这种外加轴向磁场聚焦力的表达式. 该式成立的条件是该磁场并不覆盖电子枪, 沿 z 轴前进的电子经历了磁场 B_z 从 0 开始逐渐增大, 后来又下降到 0 的过程. 当 B_z 随 z 变化时, 磁力线的疏密程度改变, 轴外的磁场径向分量 B_r 必不等于 0, 与 r 成正比. 在磁场上升段, B_r 与 v_z 垂直, 磁场力使轴外电子绕 z 轴旋转, 产生角向速度 v_θ; v_θ 又与 B_z 垂直, 磁场力是径向力. 严格的分析表明, 电子前进过程中, 旋转角速度随 B_z 增加而加快, 又随其减小 (此时 B_r 反向) 而减慢, 始终向同一方向且正比于 B_z; 该径向力则正比于 B_z^2, 始终是聚焦力, 与 B_z 的符号无关. 这种靠旋转电子束而形成的聚焦力并不很强, 但已足以约束尚不够相对论性的低能电子.

设计者最关心的不是单个电子的径向轨迹, 而是整个束流的包络 $R(z)$. 包络计算要用到束流的径向发射度 ε_r 和归一化径向发射度 ε_r^*. 受到约束的电子横向运动表现为稳定的振荡, 和 1.2.1 节中储存环束流发射度 ε_u 的概念相似, ε_r 是全体电子的平均或最大径向振荡幅度的标志, 反映电子群在二维 r-r' 相空间中占有的面积. R 是该面积在 r 轴上的投影, R 与 ε_r 的关系类似于 1.2.1 节中 σ_u 与 ε_u 的关系. 根据物理定律, 在 r-p_r 相空间 (称为物理相空间) 中的束流发射度基本保持不变. 令 p_z 为电子的纵向动量, 因为 $p_r = p_z r'$, 当束流被加速时, p_z 增大, r-r' 相空间 (称为几何相空间) 中的发射度 ε_r 随电子能量升高而减小. 由此可以定义归一化径向发射度 ε_r^* 为

$$\varepsilon_r^* = \beta\gamma\varepsilon_r \tag{1.103}$$

ε_r^* 和 ε_r 的单位都与 1.2.1 节中的 ε_u 一致, 最常用的是 mm·mrad 或 μm·rad. 显然, 归一化发射度是与物理相空间发射度成正比的物理量.

径向包络 $R(z)$ 满足的微分方程是

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}(\beta\gamma R') + \frac{e}{m_{\mathrm{e}}c^2}Q(z)R = \frac{\varepsilon_r^{*2}}{\beta\gamma R^3} \tag{1.104}$$

式 (1.104) 与式 (1.99) 的左边相同, 系数 Q 也用式 (1.100) 到式 (1.102) 计算; 不同之处是方程右边有恒大于 0 的驱动项, 该项正比于 ε_r^{*2}, 反比于 R^3, 所以只要束流有不等于零的发射度, R 就不可能降低到 0, 而且当 R 很小时会有强烈的 "反弹".

电子直线加速器横向运动物理设计的核心是在纵向运动计算完成之后, 利用式 (1.104) 进行数值计算, 得到 $R(z)$ 曲线. 为此必须先通过对电子枪输出束的测量得到 ε_r^*(计算中视为不变量), R 和 R' 的初始值; 由于初相位不同的电子在途中的 ϕ 和 γ 等参量并不相同, 计算必须针对各种初相位分别进行; 计算中还应注意到 R 也出现在式 (1.101) 中. 计算的主要目的是优化聚焦线圈参数 (位置、尺寸和电流安匝数), 以便形成大小、分布都合宜的磁场 $B_z(z)$, 克服 Q_1 和 Q_2 的散焦作用, 将 R 始终约束在足够小的范围内.

描述直线加速器束流横向品质的主要参量是束流的归一化发射度. 束流最终的 ε_r^* 主要取决于两个因素：一是电子枪输出束的初始发射度, 低能电子的空间电荷效应对此有较大的影响; 二是聚相过程中的发射度增长. 初相位不同的电子的纵向相位虽然被聚拢, 但它们在横向相空间中的分布并不重合, 整个束流的包络是它们的 R 的最大值, 相空间占有面积必须包含最终被俘获的所有电子. 初始 $\Delta\phi$ 越宽, 发射度的增长一般越严重. 所以, 纵向聚相完成之时, 横向发射度的大小也已基本确定. 此后的持续加速中, 归一化发射度基本上可视为不变量 (虽然还可能因为加速结构尾场作用、弯转时的同步辐射效应等复杂因素而有所增长, 但是相对次要), 作为直线加速器束流横向品质优劣的标志.

由此可得推论：因为初相 $\Delta\phi$ 窄, 加速电场强, 出口电子动能高, 微波电子枪 (尤其光阴极微波电子枪) 产生的束流的纵向和横向品质都可以远优于常规的直流电子枪.

经第一加速管以后, 电子基本具有相对论性, 运动规律简单得多. 但是, 对于高能电子, 轴向磁场的聚焦力太弱, 约束电子横向振荡的任务一般由安装在加速管与加速管之间的四极磁铁承担. 四极铁总是在一个横向聚焦, 而在另一横向散焦, 两种四极铁交替放置可以实现全面的横向聚焦. 为便于分析横向运动, 以第一块四极磁铁为界, 其上游使用 $zr\theta$ 柱坐标系, 束流的横截面基本为圆形; 其下游则改用 xyz 直角坐标系, 以 x 和 y 分别代表水平和垂直方向, 两个横向的包络尺寸可能明显不

同, 束流的横截面大致是椭圆形.

在直线加速器后半部的直角坐标系中, 以 x, x' , y 和 y' 作为两个横向的四个状态变量. 正如相对论性电子的纵向运动方程可以近似地用式 (1.98) 代替, 横向运动方程也可以分区间写成下面的形式 (u 代表 x 或 y), 用于估算电子的轨迹和束流的包络.

在四极磁场中

$$u'' \pm \frac{e}{m_{\mathrm{e}}c}\frac{\partial B_y}{\partial x}\frac{u}{\gamma} = 0 \quad (x \text{ 方向用 + 号}, y \text{ 方向用 − 号}) \tag{1.105}$$

在加速管和无电磁场的漂移段中, 忽略所有径向力, 近似地视 $\beta\gamma u'$ 为常数

$$u = u_0 + \gamma_0 u_0' \int_0^z \frac{\mathrm{d}z}{\gamma}, \quad u' = \frac{\gamma_0}{\gamma}u_0' \tag{1.106}$$

式中, 以 0 为下标的量都是相应物理量在 $z = 0$ 处的初始值.

现有的许多计算机程序能够用类似 “粒子跟踪” 的方法更仔细地计算直线加速器中电子的运动, 包括束流发射度的变化. 但对于储存环或增强器的注入器, 这样的近似计算足以满足要求, 如能算出加速器出口的电子束包络尺寸和发散角. 和环形加速器的情况一样, 二者的乘积受到不能小于发射度 ε_u 的约束, 而上述近似计算已隐含地假定两个横向归一化发射度 ε_u^* 都等于第一加速管出口束流的 ε_r^*, ε_u 随电子能量升高而减小.

4. 射频直线加速器主要子系统简介

作为注入器, 电子直线加速器是同步辐射源的子系统; 但作为相对独立、相当复杂的一台加速器, 它本身也包含许多子系统.

有些子系统如真空系统、束流测量系统、控制系统、辐射防护系统等的功能与储存环同名子系统的功能相似, 但各系统必须与直线加速器电子束的脉冲特性、一次性通过、沿 z 轴有确定的电子能量分布及损失率分布等特点相适应, 如对真空度的要求比储存环低得多, 束流监测器件必须有恰当的时间响应. 本节不详细讨论.

直线加速器稳流电源系统的任务是为螺线管线圈、四极磁铁、校正磁铁和速调管电子束聚焦线圈等供电, 对这些电源的要求与储存环大同小异. 由于存在安装误差、磁场误差等因素, 束流轨道也必须校正, 所用的磁铁常称为驾驶线圈 (steering coil). 轨道校正所用的公式却与环形加速器大不相同, 因为束流一去不返, 驾驶线圈在某个横向产生的轨道附加偏转角 $\Delta\theta_u$ 只能影响下游的轨道, 而且在一定距离之后才能影响轨道的横向位移. 有关公式从略. 此外, 驾驶线圈或四极磁铁的有效强度都与束流到达它所在地的能量有关, 所以相对于纵向运动, 直线加速器束流的横向运动处于从属地位. 一旦束流能量增益偏离常态, 即使横向元件的励磁电流稳定, 束流的轨道位置或截面尺寸也会出现异常.

有些子系统是直线加速器特有的, 如已在本节前文中介绍过的加速管、电子枪和聚相段的器件. 微波功率系统也属于这样的特有子系统, 它包括功率源和微波馈送管路, 后者将前者产生的微波功率输送到所有微波电磁场器件中.

S 波段直线加速器一般采用以速调管 (klystron) 为核心器件的功率源和以矩形波导管为主的微波馈送管路. 速调管的阴极提供电子束, 阳极 (收集极) 上加有由调制器 (modulator) 产生的脉冲高压, 电子束在聚焦线圈提供的轴向磁场约束下通过高压电场而获取能量, 并在途中穿越特殊设计的金属结构; 频率为 f_{Linac}, 由信号源产生并经过前级放大的微波信号此时也进入这些金属结构, 与电子束共同在该结构中激发起同频率的电磁场; 电子束与场相互作用, 有些电子被加速, 有些被减速, 形成速度调制 (该器件由此得名), 并在前进中转化为密度调制, 使电子束聚成同频率的束团串, 电磁场因而得到加强. 总体而言, 电子束的一部分动能被传递给了电磁场, 通过陶瓷窗将其引出, 就是功率得到放大的微波. 所以, 可以说速调管也是一种加速器. 波导管将微波馈送到各微波电磁场器件的入口耦合器, 并且将由行波加速管出口耦合器导出的剩余微波输送到吸收负载, 其功率输入段应该配有衰减移相单元, 以精确控制输入微波的功率和相位. 所有微波器件都应该通水冷却, 保持恒温, 以防其频率特性因温差而漂移. 直线加速器束流能散度的实测值往往比理论值差, 主要是因为各种因素如调制器高压波动等造成的微波功率起伏和相位抖动.

另一类直线加速器特有的子系统与束流纵向特性有关, 如束团压缩或拉伸系统. 假设加速中故意使电子的能量偏差与相对纵向位置相关, 比如说让束团中心停留在聚相的相位上, 于是走在后面的电子的能量较高, 然后让电子束通过由四块弯转磁铁形成的等腰梯形状凸起的轨道 (英文称为 chicane), 利用 chicane 中高能电子路径较短的特性, 可以使束团长度明显缩短. 特殊设计的 α 磁铁 (电子在其中的轨迹很像希腊字母 α, 因此得名) 也能实现低能电子束的束团压缩. 基于直线加速器的同步辐射源往往要求束流的脉冲极短, 峰值流强很高, 束团压缩是必备的环节. 为了其他目的, 也可以利用弯转轨道将束团拉长.

5. 行波直线加速器担任注入器的特点

作为同步光源储存环的注入器的常用机型之一, 行波直线加速器有下面的特点.

优点有：电荷总量高, 容易获得较高的注入速率; 不需要注入、引出的环节, 运行相对简单易行; 假如初期经费不足, 允许分期建设, 以后再提高注入能量.

最大的缺点是建造和运行的成本较高, 速调管等器件数量多, 使用寿命有限, 价格不菲, 功率源和加速结构排成长阵, 大功率微波一次性通过, 利用效率较低.

如果采用常规的直流高压电子枪, 直线加速器束流的品质相对较差, 能散度和发射度偏大. 主要原因之一是聚相过程中有些初相不太合适的电子勉强幸存, 它们

与多数被俘获电子的差异使束流品质降低. 因为 f_{Linac} 一般远大于储存环的 f_{RF}, 如果宏脉冲很长, 注入束流可以看作准连续束流, 总有不少电子落在环的相稳定区之外, 固然有较高的注入速率, 注入效率往往不太高. 然而, 如果采用微波电子枪, 特别是光阴极微波电子枪, 加上束团压缩等新技术, 先进的直线加速器能产生能散度和发射度极小、脉冲极短的高品质强束流, 远高于储存环对注入器的要求, 可以用于生成短波长自由电子激光.

顺便说明, 驻波型直线加速器的功率利用效率较高, 是低能电子加速器的常用机型, 但不适于高能电子加速, 一般不用作光源的注入器, 原因是每个单元的驻波电磁场处于同一个相位, 相当于相速度无穷大, 所以滑相不会终止, 加速和聚相的效果较差.

1.2.3　增强器

增强器(有人译为升能器) 在此专指用作储存环注入器的电子同步加速器, 它将前级注入器 (一般用能量为 100MeV 左右的电子直线加速器或电子回旋加速器) 产生的束流加速到同步辐射源的注入能量, 往往就是后者的运行能量. 因为也属于环形加速器, 1.2.1 节的许多内容对增强器同样适用, 如关于电子横向运动和 Lattice 函数的理论也是增强器的基本工作原理. 本节仅讨论增强器不同于储存环的特点.

1. 增强器的加速周期

为了加速电子, 增强器的磁场应该周期性变化. 增强器加速周期就是主磁铁 (弯转磁铁和四极磁铁) 的磁场变化周期, 一般为 0.1∼1s, 其 B-t(磁场–时间) 曲线的每个周期看似等腰梯形, 分成四个时间段. “平底” 段用于注入束流; 主磁铁的励磁电流在磁场线性上升段同步增强, 实现电子的加速升能; “平顶” 段用于将束流引出; 电流在磁场下降段回到平底. 增强器的许多特点与加速周期有关.

首先, 增强器磁铁电源并不以提供稳定的电流为工作常态, 而是要重复上述周期变化, 各周期要有良好的可再现性, 上升段要有良好的同步性. 大电流的电源还应该配设电容式或其他形式的储能线路, 以避免频繁地吞吐能量对供电网形成严重干扰.

与磁场的周期性相适应, 增强器的主磁铁必须用软铁叠片制造, 金属真空室壁 (特别是弯转段的上下两侧面) 在保证强度的前提下应该尽量薄, 以避免磁场改变引起涡流.

加速器物理方面, Lattice 设计追求简明, 除了放置高频腔和注入、引出元件的直线段之外, 往往采用准周期性的所谓 FODO 单元结构, 每个单元都有弯转磁铁和差不多等间距摆放的两种四极磁铁 (分别在 x 方向聚焦和散焦, 习惯上分别用字母 F 和 D 代表), 所以两个 β 函数都以不大的振幅均匀起伏. 这样的聚焦结构有良好

的稳定性, 对磁场上升过程中出现误差的容错能力较强. 还应尽量让较多的磁铁串联, 减少独立调节的电源数, 降低磁场同步上升的难度. 此外, 因为束流无须长期储存, 流强也不必很高, 束流寿命和集体效应引起的束流不稳定性对于增强器一般不是严重的问题.

2. 增强器的注入和引出

除了注入系统, 增强器还必须有束流引出系统. 引出系统与注入系统都以隔板磁铁和冲击磁铁为主要元件, 前者的磁场在空间上与束流的稳定轨道隔离, 后者的磁场在时间上与稳定运行隔离, 属于微秒级脉冲.

增强器注入系统的工作方式可以与储存环类似, 但一般不必通过多次注入实现束流积累, 所以可以简化, 如可以采用单圈单次的轴上 (on-axis) 注入. 这种注入方式只用一块冲击磁铁. 假设外来束流在注入点被隔板磁铁磁场偏转后的轨道与环内的束流参考轨道在同一水平面上, 大致平行但有一定间距, 从注入点到冲击磁铁的 x 方向相移 $\Delta\varphi_x$ 应约等于 $\pi/2$, 外来束流进入环真空室之后经过约四分之一个周期的水平振荡, 其轨道应大致在该冲击磁铁的位置与参考轨道相交. 换言之, 外来束流已自动到达真空室中轴线上, 但与轴线有较大的夹角. 此时冲击磁铁将其轨道偏转, 恰可以消除该夹角, 使外来束流沿轴线前进. 轴上注入受到的局限是环中不能有已存储的束流, 同一群电子不能被偏转两次, 所以有效注入时间必小于储存环的回旋周期 $T_{\rm c}$, 这意味着冲击磁场脉冲波形的宽度一般短于 $T_{\rm c}$, 而其下降沿对应的束团位置必定是 “空” 的. 所以轴上注入可用于增强器, 但不适于储存环.

注入可以在很短的时间内完成, 然后各磁铁的磁场上升, 开始为电子加速. 加速过程的物理图像与 1.2.1 节对慢加速过程的描述相似, 但是磁场提升速率快得多. 这样的加速使电子的纵向动量 p_z 迅速增大, 与 1.2.2 节关于归一化发射度的理论同理, 束流的两个横向发射度 ε_u 和能散度 σ_δ 都与 p_z 成反比而减小, 可以看作电子的各种振荡都受到阻尼. 加速器理论称之为 “绝热阻尼”, 其特征是粒子群与外界没有或来不及做热运动能量交换, 当有序运动被加强时, 无序振荡受到阻尼. 被增强器电磁场俘获的电子的初始振荡幅度一般较大, 在加速中受到绝热阻尼和同步辐射阻尼而减小, 能量较低时前者为主导, 能量足够高时后者居主导地位. 加速结束后的束团尺寸取决于后者与高能时才充分显现的同步辐射量子激发作用的平衡, 可以用 1.2.1 节储存环束团尺寸的公式计算.

引出系统的任务是把已经加速到高能并稳定运行的电子束导引到增强器真空室之外的束流传输线中, 它的工作流程与注入相反. 假定采用水平引出, 由安装在束流稳定轨道上的冲击磁铁的快脉冲磁场将电子束偏转, 经过约四分之一个周期的水平振荡, 电子束的轨道与真空室中轴线的偏离达到最大值, 如果先前的偏转角足够大, 电子束就可能进入隔板磁铁的磁场作用区域, 被继续向外偏转或加以垂直偏

转, 离开增强器并进入束流传输线. 这样的引出方式称为 “快引出”, 被偏转的束团整体性地一举迁移, 引出束流的时间跨度小于 T_{c}, 以区别于细水长流式的慢引出. 显然, 减少电子无谓损失的条件之一是冲击磁场脉冲波形的上升沿时间很短, 并且尽量与 “空” 的束团位置对准.

引出束流的能量较高, 要求冲击磁铁和隔板磁铁的磁场相当强, 才能提供足够大的偏转角. 为了降低难度, 可以用无须快速变化的轨道校正磁铁形成辅助凸轨, 使束流轨道在冲击磁铁动作之前靠近隔板磁铁, 但与隔板之间留有安全距离; 隔板磁铁还可以分级接力, 第一级偏转较小, 主要偏转任务由后面离增强器真空室较远的隔板磁铁完成.

3. 增强器担任注入器的优点

高能量的储存环型同步光源以增强器为注入器已经成为现在世界上的主流, 这是因为：

增强器的单位能量成本低, 容易实现输出束流能量等于储存环运行能量的满能量注入, 有利于光源运行. 因为电子的振荡经过阻尼, 增强器输出束流的品质较高, 而且也分成束团, 只要其高频频率等于储存环的 f_{RF} 或其整数分之一, 就可以进行束团与环的相稳定区一对一瞄准的注入, 有利于获得高注入效率. 对于储存环, 注入束流品质高还意味着可以减小真空室截面, 降低造价. 虽然增强器的工作环节比直线加速器多, 但是其设计理念和制造技术已相当成熟, 实践表明, 大多数增强器的运行是稳定可靠的.

顺便说明, 电子回旋加速器也曾被早年设计的储存环型光源选作注入器, 但近年已见不到了 (仍能见到担任增强器的前级注入器的实例). 这种加速器让电子束在磁场约束下回旋, 多次穿过同一段加速结构, 优点是造价低廉和束流品质较高 (每次回旋犹如一次 “筛选”, 经过多次回旋的电子彼此差异很小), 但输出能量较低、流强小, 储存环注入用时往往较长. 如果直接用作注入器, 这些缺点限制了光源的运行性能.

1.2.4 束流传输线

束流传输线的任务是将束流从注入器输送到储存环, 或者从前级注入器输送到增强器 (此时常称为低能传输线, 以区别于增强器后面的高能传输线). 束流传输线包括磁铁及支撑结构、磁铁电源、真空、束流测量、控制和辐射防护等子系统, 以服务于传输线的设计功能. 这些功能主要有四个方面, 以下分段简述.

1. 引导束流沿指定路线从起点到终点

这是束流传输线最基本的功能.

从物理设计的角度, 此项功能只需要考虑能量等于束流标称能量的 “理想粒子”, 它在起点的位置、方向 (可能是直线加速器的中轴线) 和到达终点位置时应有的方向 (如储存环真空室的中轴线) 都是已知的, 设计工作用到的知识只涉及几何学和普通物理学. 传输线的设计轨道应该是若干直线段和圆弧段的集合, 因为布局条件不同, 总长度可以从几米到上百米, 除了常见的水平弯转外 (假如该路线不在同一水平面上), 也会有垂直弯转或者 (弯转平面倾斜的) 复合弯转. 多次弯转角度的代数和称为总弯转角, 传输线的水平总弯转角是俯视图中起点方向与终点方向的夹角, 垂直总弯转角一般是 0, 即假如有向上弯转, 必然也有向下弯转, 目的是实现水平面高度的提升或下降.

2. 约束电子的横向轨迹

目的是尽可能减少电子的途中损失.

此项工作必须考虑到束流中电子的状态不尽相同, 用到的知识是关于粒子横向运动的理论. 一般情况下, 设计者采用的 xyz 坐标系和依据的粒子运动二阶微分方程都与 1.2.1 节介绍的相似, 但可能要稍加修正, 比如有垂直弯转时, 垂直方向的运动方程与储存环有所不同. 粒子运动也用 Lattice 函数描述, 它们与储存环相应函数的物理意义相似, 满足同样的微分方程, 不同点是：各函数并非所谓周期解, 它们在传输线起点的值由初始条件 (注入器出口束流参数) 决定; 有垂直弯转时, y 方向有色散, 所以可能有垂直色散函数 η_y. 任意电子在传输线中的 u 方向 (u 代表 x 或 y) 轨迹可以写成

$$u = u_c + \delta\eta_u + \sqrt{a_u\beta_u}\cos\left(\int_0^z \frac{\mathrm{d}z}{\beta_u} + \varphi_{u0}\right) \tag{1.107}$$

式中, u_c 为束流质心轨道与设计轨道的差异, 可能来自磁场误差和/或初始条件; 后两项分别是色散项和振荡项, 与储存环类似, 第二项反映偏能粒子平均轨道与质心轨道的差异, 第三项描述粒子因为初始状态千差万别而产生的横向振荡.

因为并不是闭合轨道, u_c 的计算方法与储存环不同, 其原则是式 (1.15) 描述的传输矩阵法. 例如, 假设传输线上的若干地点 z_i(序号 $i = 1, 2, 3, \cdots$) 存在二极场型误差造成的附加偏转角 $\Delta\theta_{ui}$(计算公式参见式 (1.76)), 磁场缺陷造成的质心轨道畸变是

$$\Delta u_\mathrm{c}(z) = \sqrt{\beta_u(z)}\sum_i \sqrt{\beta_{ui}}\sin(\Delta\varphi_i^z)\Delta\theta_{ui} \tag{1.108}$$

式中, $\Delta\varphi_i^z$ 代表从微扰源点 z_i 到 z 点的 u 方向相移, 求和号表示对传输线上所有位于 z 点上游的微扰源求和. 式 (1.108) 也是束流传输线进行轨道校正的依据.

束流在传输线不同位置的横截面尺寸 σ_u 可用下式计算：

$$\sigma_u^2 = \varepsilon_u\beta_u + \sigma_\delta^2\eta_u^2 \tag{1.109}$$

式中, 发射度 ε_u 和能散度 σ_δ 都由束流的初始条件决定, 传输中保持不变.

设计者必须在传输线沿线摆放若干四极磁铁, 或者让弯转磁铁兼有聚焦功能, 兼顾水平和垂直两个方向, 控制 β 函数和 η 函数的起伏. 像储存环 Lattice 设计一样, 最终要给出的是各种 Lattice 函数沿线的分布, 使束流全线的包络和色散满足设计要求.

传输线的束流管道孔径未必一成不变, 为了避免电子损失, 任何位置的孔径都必须明显大于束流的 σ_u, 如至少是 σ_u 的 4~5 倍. 运行中, 减少损失的关键是尽可能使束流质心轨道与管道中轴线重合, 充分利用管道空间. 为此, 沿途多处应装有束流位置监测器 (插入式荧光靶或非阻挡式感应电极) 和轨道校正磁铁, 运行人员随时观察, 必要时校正束流轨道. 如果束流截面形状与预期不同, 可能需要调整四极铁强度.

3. 进行与动量偏差有关的处理

传输线中没有加速元件, 不存在严格意义上的纵向运动, 电子的 δ 不会改变, 但 δ 会影响电子轨迹的色散项和路径长度.

从物理设计的角度, 此处所谓 "处理" 可能包括两类工作.

第一类工作指在传输线中分出特别的区段, 区段内一般有若干块 (至少两块) 弯转磁铁, 可能还配有一些四极磁铁, 使该区段具有特殊的功能. 最常见的一种是消色散段, 它使因弯转产生的色散函数 η_u 在该段的出口完全消失 (η_u 和 η'_u 皆为 0), 或者说不让色散延伸到该段的下游, 对应于 u 是 x 或 y, 这样的区段称为水平消色散段或垂直消色散段. 第二种是利用弯转轨道能改变电子相对纵向位置的特性, 使束流通过该段时, 束团长度受到压缩或拉伸 (见 1.2.2 节). 第三种与前一种相反, 称为等时性传输段, 虽然段内包含弯转轨道, 却要求不同动量的电子通过该段的路径长度基本相同, 束团的纵向结构维持不变.

第二类工作利用轨道的色散特性完成特定的任务. 一例是在色散函数 η_u 较大处的 u 方向设置 "能量限制狭缝", 阻挡 δ 的绝对值过大的电子, 强制性地减小束流能散度, 以利于此后的注入或继续传输. 另一例是用能量分析器 (energy analyzer) 进行能谱测量. 它主要由脉冲偏转磁铁、直流弯转磁铁 (称为分析磁铁)、束流管道支路、荧光靶和监视探头等组成, 可以将一个束团 (宏脉冲) 偏转并送入该支路, 由分析磁铁使该束团的轨道弯转并在支路末端的荧光靶处形成较大的色散, 观察到的束流横截面的中心位置和宽度可以解读为束流的质心能量和能散度. 能谱监测是注入时实现纵向匹配的主要依据.

4. 使待注入的束流与将进入的加速器匹配

所谓 "匹配", 就是让束流为下一步的注入做好准备, 总原则是让尽量多的电子

落到环形加速器的纵向和横向稳定区之内.

纵向匹配包括调节时序系统, 调节注入器出口束流能量和控制能散度.

横向匹配的第一项工作是传输线物理设计的重要内容, 称为相空间匹配. 这一般意味着使外来电子束的 u-u' 相空间分布区域与注入点的相椭圆 (参见图 1.4) 相似, 以充分利用环的接受度, 更准确地说, 就是让外来束流的 β_u, α_u, η 和 η' 都等于或接近环中注入点的相应函数. 有人认为, 考虑到凸轨式注入要将接受度椭圆向外平移, 如果是水平注入, 水平方向的相空间优化匹配要更复杂一些, 本书不作讨论. 第二项工作是利用位置恰当的校正磁铁, 将束流中心轨道与预定的注入路径对准, 显然应该是注入时运行人员关切的重点.

1.3 国外同步辐射源简介

本节的内容基本录自文献 [13], 笔者当时分工撰写该调研报告的第 6 章 “同步辐射光源和自由电子激光”, 主要依据从网站 http://www.lightsources.org/ 和与之相链接的网站[14] 收集的资料, 对储存环型同步辐射源和短波长 FEL (free electron laser, 自由电子激光, 其他相关缩写词如 SASE, HGHG 和 ERL 等请参见 1.1.5 节) 装置 2007 年 3 月的国际现状进行了评述. 本节以 2008 年 8 月底为截止时间对相关数据做了一些增补和修改.

对各国同步辐射源的简介以美洲 — 欧洲 — 亚洲 — 大洋洲为序, 按国别分列, 每条介绍一台装置, 各条下依次为：光源名称, 所属单位, 所在地点, 建成年份 (或 “在建”), 属于第几代光源 (或 FEL 的类型), 主要应用波段, 装置的周长或长度, 电子能量, 运行流强 (或最大流强, 以 max 标志), 束流的无耦合水平发射度或归一化发射度; 若能查到, 也列出光束线数, 供光能力 (以 A·h/a 计算的积分流强), 造价和年度运行费; 其他简要说明.

简介对象包括前述网站录入的国外所有运行中和在建的储存环型光源和短波长 FEL 装置, 但不包括 “设计中” 的装置, 原因是曾有不少设计方案后来受到各种因素的制约而并未实施. 未在该网站登记的小型试验装置, “桌面型” 同步辐射源和微波、红外等长波波段的 FEL 装置, 仅选择其影响较大的简单提及, 不以专条介绍, 也不计入总数.

为便于比较, 1.4 节开始时将以同样的格式介绍我国同步辐射源的情况.

简介中, 光源和单位的名称一般既给出缩写形式, 也在括号内给出英文或本国文字的全称, 单位名在本节第一次出现时加注中译名; 多数读者耳熟能详的地名用中文, 否则用本国文字或英文地名, 一般不另注中文译名; 俄罗斯的相应名称皆用英文给出, 但其中的地名、人名等专有名词用方括号加注俄文原词; 日文地名用括号加注英文发音.

1.3.1 美洲

1. 美国: 10 台运行装置, 4 台在建装置

(1) APS (Advanced Photon Source), 阿尔贡国家实验室 (Argonne National Laboratory, ANL), Illinois 州 Argonne, 1995, 第三代, X 射线, 1104m 周长, 7GeV, 100mA, 3.1nm·rad; 60 条光束线, 供光能力 500A·h/a, 造价 4.67 亿美元, 运行费约 9000 万美元/年.

(2) ALS (Advanced Light Source), 劳伦斯伯克利国家实验室 (Lawrence Berkeley National Laboratory, LBNL), 加利福尼亚州 Berkeley, 1993, 第三代, 软 X 射线和真空紫外, 197m 周长, 1.9GeV, 400mA, 6.3nm·rad; 39 条光束线, 供光能力 ~1350A·h/a, 造价 9950 万美元.

(3) NSLS X-ray ring, 国家同步光源 (National Synchrotron Light Source, NSLS, 属于布鲁克黑文国家实验室即 Brookhaven National Laboratory, BNL), 纽约州 Upton, 1984, 第二代, X 射线, 170 m 周长, 2.8GeV, 300mA, 62nm·rad; 52 条光束线.

(4) NSLS VUV ring, NSLS, 地点同上, 1982, 第二代, 软 X 射线、真空紫外和红外, 51m 周长, 808MeV, 850mA, 162nm·rad; 13 条光束线.

(5) SPEAR III, 斯坦福同步辐射实验室 (Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, SSRL, 属于斯坦福直线加速器中心即 Stanford Linear Accelerator Center, SLAC), 加利福尼亚州 Menlo Park, 2004 年完成改造 (原为 1974 年建成的第一代光源), 第三代, X 射线, 234m 周长, 3GeV, 100mA, 18nm·rad; 12 条光束线, 改造投资 5800 万美元.

(6) CHESS (Cornell High Energy Synchrotron Source), 康奈尔大学 (Cornell University), 纽约州 Ithaca, 1980, 第一代 (寄生于正负电子对撞机 CESR, Cornell Electron Storage Ring), 硬 X 射线, 768m 周长, 5.5GeV, 250mA, 未提供发射度数据; 6 条光束线 (13 个实验站).

(7) SRC (Synchrotron Radiation Center, 储存环名为 Aladdin), 威斯康星大学 (University of Wisconsin), Wisconsin 州 Madison 市 Stoughton, 1987, 第二代, 软 X 射线和真空紫外, 89m 周长, 800MeV(280mA, 120nm·rad) 或 1GeV(190mA, 187nm·rad); 21 条光束线.

(8) CAMD (Center for Advanced Microstructures and Devices), 路易斯安那州立大学 (Louisiana State University, LSU), Louisiana 州 Baton Rouge, 1992, 第二代, 软 X 射线和真空紫外, 110m 周长, 1.2~1.5GeV, 150~300mA, 约 200nm·rad; 14 条光束线, 供光能力 ~700A·h/a (2005 年), 造价 2500 万美元, 运行费 ~400 万美元/年; 由州政府投资支持.

(9) SURF III (Synchrotron Ultraviolet Radiation Facility), 国家标准及技术研

究所 (National Institute of Standards and Technology, NIST), Maryland 州 Gaithersburg, 1998 年完成改造 (原为第一代光源), 第二代, 从红外到真空紫外并进入软 X 射线, 5.27m 周长, 380MeV, 300mA(max), 未提供发射度和光束线数据; 专用于辐射标准计量.

(10) DFELL (Duke Free Electron Laser Laboratory), 迪克大学 (Duke University), North Carolina 州 Durham, 1992, FEL 专用储存环, 紫外 (波长 193∼400nm), 107.5m 周长, 0.27∼1.2GeV, 115mA, 17∼19nm·rad; 正在开展康普顿反散射 γ 辐射源的研究.

以下为美国的基于直线加速器 (linear accelerator, Linac) 的同步辐射源, 其中的短波长 FEL 装置 LCLS, DUV FEL 和 LEUTL 被一些文献称为第四代光源.

(11) LCLS (Linac Coherent Light Source)①, SLAC 与 ANL、BNL、洛斯阿拉莫斯国家实验室 (Los Alamos National Laboratory, LANL)、劳伦斯利沃莫尔国家实验室 (Lawrence Livermore National Laboratory, LLNL) 和加利福尼亚大学洛杉矶分校 (University of California at Los Angels, UCLA) 等 6 个单位合建, 加利福尼亚州 Menlo Park, 在建, 基于常规 Linac 的 SASE 型 FEL, X 射线 (最短波长 0.15nm), 加速器长 1km (SLAC 现有 3.2km Linac 的后三分之一), 15GeV, 3.4kA (峰值), 1.2μm·rad (归一化发射度); 拟建 >30 个实验站, 估计造价 2.65 亿 ∼3.15 亿美元.

(12) Jlab FEL, 杰弗逊实验室 (Thomas Jefferson Lab), Virginia 州 Newport News, "红外支路" 于 2004 年出光而 "紫外支路" 在建, 基于超导 ERL 的 FEL, 从红外到紫外 (最短波长 250nm), 也提供高强度太赫兹光, 占地 ∼75m×9m, 80∼200MeV, 5∼10mA (平均) 或 270A (峰值), 11∼30μm·rad (归一化); 造价 ∼9000 万美元.

(13) DUV (Deep UltraViolet) FEL, BNL, 纽约州 Upton, 在建 (预研究中已用 HGHG 方式产生波长为 266nm 的 FEL), 基于常规 Linac 的 HGHG 型 FEL, 深紫外 (最短波长 75nm), 300MeV, 500A (峰值), 4 μm·rad (归一化).

(14) LEUTL (Low Energy Undulator Test Line), ANL, Illinois 州 Argonne, 在建 (预研究中已用 SASE 方式产生波长为 530nm 的 FEL), 基于常规 Linac 的 SASE 型 FEL, 深紫外 (最短波长 51nm), 700MeV.

美国还有些有一定影响的长波 FEL 装置. 例如, 范德比尔特大学 FEL 中心 (Vanderbilt University FEL Center) 的 VU FEL, 位于 Tennessee 州 Nashville, 波长 2.1∼9.8μm; 加利福尼亚大学圣芭芭拉分校 (University of California at Santa Barbara, UCSB) 的 CTST (Center for Terahertz Science and Technology), 多条长波 FEL 线, 从毫米波到波长 30μm 的红外光; 斯坦福大学 (Stanford University) 的 Stanford Picosecond FEL Center, 位于加利福尼亚州 Palo Alto, 波长 3∼50μm; UCLA 和

① 作者注 ——LCLS 已于 2009 年出光, 于 2010 年 8 月投入使用.

LANL 合建的 12μm 波长 SASE FEL 演示装置; BNL 等单位合建的 845nm 波长高增益 SASE FEL 演示装置 VISA 等.

2. 巴西: 1 台运行装置

LNLS I, 国家同步光实验室 (Laboratorio Nacional de Luz Sinchrotron, LNLS, 由巴西同步光技术协会即 Brazilian Association for Synchrotron Light Technology, ABTLuS 管理), São Paulo 州 Campinas, 1997, 第二代, 软 X 射线和真空紫外, 93.2m 周长, 1.37GeV, 250mA, 100nm·rad; 12 条光束线, 造价 7000 万美元, 运行费巴西币 2800 万元/年 (2002 年).

3. 加拿大: 1 台运行装置

CLS (Canadian Light Source), 萨斯喀彻温大学 (University of Saskatchewan), Saskatchewan 省 Saskatoon 市, 2004, 第三代, X 射线, 171 m 周长, 2.9GeV, 250mA, 18.2nm·rad; 8 条光束线 (另有 6 条在建), 造价 1.735 亿加元.

1.3.2 欧洲

1. 法国: 2 台运行装置

(1) ESRF, 欧洲同步辐射装置 (European Synchrotron Radiation Facility, 欧盟国家合组的机构), Grenoble 市, 1994, 第三代, X 射线, 844.4m 周长, 6GeV, 200mA (max), 4nm·rad; 49 条光束线, 供光能力 ~920A·h/a, 造价 ~5 亿美元, 运行费 8000 万欧元/年 (2007 年).

(2) SOLEIL, LURE 的中能高亮度同步光源(Source Optimisée de Lumière d'Energie Intermédiaire du LURE, Synchrotron SOLEIL, 由电磁辐射应用实验室即 Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique, LURE 和其他单位合组的机构), 巴黎市郊 Saint-Aubin, 2006, 第三代, X 射线和真空紫外, 354m 周长, 2.75GeV, 500mA, 3.74nm·rad; 首批建设 24 条光束线(其中 10 条应已投入运行), 造价 3.85 亿欧元 (建设+运行到 2009 年), 此后运行费预计 4400 万欧元/年.

2. 德国: 7 台运行装置, 3 台在建装置

(1) BESSY II, 柏林同步辐射电子储存环有限公司 (Berliner Elektronen Speicherring-Gesellschaft für SYnchrotronstrahlung GmbH, BESSY), 柏林市, 1998, 第三代, 软 X 射线和真空紫外, 240m 周长, 1.7GeV, 420mA(max), 5.2nm·rad; 46 条光束线, 造价折合 1.4 亿欧元, 运行费 2540 万欧元/年 (2005 年).

(2) DORIS III (DOuble RIng Store), 汉堡同步辐射实验室 (HAmburger SYnchrotronstrahlungsLABor, HASYLAB, 属于德意志电子同步加速器即 Deutsches Elek-

tronen SYnchrotron, DESY), 汉堡市, 1993 年完成改造 (原为第一代光源), 第二代, X 射线, 289m 周长, 4.45GeV, 140mA, 410nm·rad; 33 条光束线, 供光能力 ~660 A·h/a; 使用正电子.

(3) ANKA(ANgstromquelle KArlsruhe Synchrotronstrahlungsquelle), 卡尔斯鲁厄研究中心 (Forschungszentrum Karlsruhe, FZK), Karlsruhe 市, 2003, 第二代, 红外到 X 射线, 110.4m 周长, 2.5GeV, 200mA, 50nm·rad; 13 条光束线 (另有 4 条在建), 供光能力 ~520A·h/a.

(4) ELSA (ELektronen-Stretcher Anlage), 波恩大学物理研究所 (Physikalisches Institut der Universität Bonn), 波恩市, 1988, 第一代 (寄生于同步加速器/束脉冲拉伸器), X 射线, 164.4m 周长, 1.6~3GeV, 25~250mA, 760nm·rad; 7 条光束线, 造价 1860 万马克.

(5) DELTA (Dortmunder ELektronen Testspeicherring Anlage), 多特蒙德工业大学 (Technische Universität Dortmund), Dortmund 市, 1999, FEL 实验用储存环兼任同步光源, 软 X 射线 (最短波长 16.3nm), 115m 周长, 1.5GeV, 130mA, 16nm·rad; 13 条光束线, 供光能力 ~300A·h/a.

(6) MLS (Metrology Light Source), 联邦物理–技术研究所 (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, PTB), 柏林市, 2008 (4 月), 第二代, 远红外到真空紫外, 48m 周长, 105~630MeV, 1pA~200mA, 100nm·rad; 6 条光束线 (另有 5 条在建); 专用于辐射标准计量.

(7) Euro(pean) XFEL, 欧盟支持项目 (由 DESY 的 TESLA 实验设施即 TESLA Test Facility, TTF 负责建设, 而 TESLA 是 Tera-Electronvolt Superconducting Linear Accelerator 的缩写), 汉堡市, 在建 (预研究中已在 100~85nm 紫外波段获得饱和 SASE 功率输出), 基于超导 Linac 的 SASE 型 FEL, X 射线 (最短波长 ~0.1nm), ~3.4km 长, 20GeV, 12kA (峰值), 1.4μm·rad (归一化发射度); 初期拟建 5 条光束线, 估计造价 10.8 亿欧元 (含前期准备、建造、调试), 运行费预计 8360 万欧元/年.

(8) FLASH (Freie-electronen LASer in Hamburg, 曾用名 TTF VUV-FEL), TTF 和 HASYLAB, 地点同上, 2008 (5 月达到设计指标, 2005 年已在 32nm 波长产生饱和输出并开始应用), 基于超导 Linac 的 SASE 型 FEL, 真空紫外到软 X 射线 (最短波长 6.5nm), ~260m 长, 1GeV, 1~2kA (峰值), 2μm·rad (归一化); 5 条光束线.

(9) PETRA III, HASYLAB, 地点同上, 在建 (原为 1980 年建成的大型正负电子对撞机, 现行改造将重建全环的约 1/8 即 ~280 m; 改造前称为 PETRA II, 是第一代硬 X 射线源, 12GeV, 50mA, 25nm·rad; 3 条光束线), 第三代, 硬 X 射线, 2304m 周长, 6GeV, 100~200mA, 1nm·rad; 初期拟建 14 条光束线, 改造投资 2.5 亿欧元.

(10) BESSY FEL, BESSY, 柏林市, 在建, 基于超导 Linac 的 HGHG 型 FEL (有 3 条波荡器线), 真空紫外和软 X 射线 (最短波长 1.24 nm), ~500m 长, 1~2.3GeV,

1.75kA (峰值), 1.5μm·rad (归一化); 初期拟建 9 条光束线, 造价 1.98 亿欧元.

3. 英国: 1 台运行装置

DIAMOND, Diamond 光源有限公司 (Diamond Light Source Ltd, 由英国政府通过科学技术装置理事会即 Science and Technology Facilities Council, STFC 控股), South Oxfordshire 郡 Didcot, 2007, 第三代, X 射线, 561.6m 周长, 3GeV, 300mA, 2.74nm·rad; 首批开放 7 条光束线 (另有二期 15 条光束线在建, 其中 6 条计划于 2008 年底前开放), 造价 2.63 亿 (光源建设, 含首批光束线) + 1.2 亿 (二期光束线) 英镑, 第一年运行费 2300 万英镑 (2007/08 年度).

英国达斯伯里实验室 (Daresbury Laboratory, 由 STFC 管理, 位于 Cheshire 郡 Warrington) 的同步辐射源的情况不久前有重大变更. 1980 年建成的第二代 X 射线光源 SRS (Synchrotron Radiation Source, 96m 周长, 2GeV, 250mA, 110nm·rad; 30 条光束线) 于 2008 年 8 月关闭. 原已宣布投资建设的 4GLS (4th Generation Light Source, 基于超导 ERL 的 HGHG 型及多种模式的多路 FEL, 红外、紫外和软 X 射线, 最短波长 12.4nm) 项目暂告取消, 但其预研究项目 ERLP (ERL Prototype, 基于超导 ERL 的 35MeV 红外 FEL 装置) 仍继续进行. 同时, 英国正在集全国之力, 启动名为 NLS (New Light Source) 的新光源的概念设计.

4. 意大利: 2 台运行装置, 2 台在建装置

(1) ELETTRA, 的里雅斯特同步加速器 (Sinchrotrone Trieste), Trieste 市, 1994, 第三代, 软 X 射线和真空紫外, 259m 周长, 2GeV(330mA, 7nm·rad)~2.4GeV(150mA, 9.7nm·rad); 25 条光束线, 供光能力 ~1100A·h/a, 造价 1.8 亿欧元.

(2) DAΦNE-Light, 弗拉斯卡蒂国家实验室 (Laboratori Nazionali di Frascati, LNF, 属于国家核物理研究所即 Instituto Nazionale di Fisica Nucleare, INFN), 罗马市郊 Frascati, 2001, 第一代 (寄生于正负电子对撞机 DAΦNE), 从红外到软 X 射线, 97.7 m 周长, 510MeV, >1A, 1μm·rad; 4 条光束线 (其中 1 条在建).

(3) SPARC (Sorgente Pulsata Auto-amplificata Radiazione Coerente) 和 SPARX (该项目的两个阶段), INFN, 地点同上, 在建, 基于常规 Linac 的 FEL, 预研究项目 SPARC 从可见光到紫外, 150MeV; SPARX 是 SASE 型 FEL(2 条波荡器线), 软 X 射线 (最短波长 1.5nm, 取其 5 次谐波可得 0.3nm), 2.5GeV, 1~2.5kA (峰值), 1μm·rad (归一化).

(4) FERMI@Elettra, Sinchrotrone Trieste 和多家科研机构共建, Trieste 市, 在建, 基于常规 Linac 的 HGHG 型 FEL (2~3 条波荡器线), 真空紫外到软 X 射线 (波长 10~100 nm), ~400m 长, 1.2GeV, 850A (峰值), 1.2μm·rad (归一化); 初期拟建 3 条光束线, 估计造价 9500 万欧元.

5. 俄罗斯: 4 台运行装置, 1 台在建装置

(1) Siberia [Сибирь]-1, 库尔恰托夫同步辐射源 (Kurchatov [Курчатов] Synchrotron Radiation Source, KSRS, 属于库尔恰托夫研究所即 Kurchatov Institute), 莫斯科市, 1992, 第二代, 真空紫外, 8.68m 周长, 450MeV, 210mA, 790nm·rad; 3 条光束线.

(2) Siberia-2, 单位同上, 地点同上, 1996, 第二代, X 射线, 124m 周长, 2.5GeV, 300mA, 90nm·rad; 3 条光束线.

(3) VEPP[ВЕПП]-3, 西伯利亚同步加速器研究中心 (Siberian Synchrotron Research Center, SSRC, 属于布德克尔核物理研究所即 Budker [Будкер] Institute of Nuclear Physics, BINP, 后者属于俄罗斯科学院西伯利亚分院即 Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, SB RAS), Novosibirsk 市 [Новосибирск](新西伯利亚, 位于俄罗斯亚洲部分), 1986 年改造 (原为 1979 年建成的第一代光源), 第二代, X 射线和真空紫外, 75m 周长, 2GeV, 200mA, 270nm·rad; 9 条光束线.

(4) VEPP-4M, 单位同上, 地点同上, 1992, 第一代 (寄生于正负电子对撞机), X 射线, 366m 周长, 6GeV, 80mA, 1.2μm·rad; 2 条光束线.

(5) DELSY (Dubna [Дубна] ELectron SYnchrotron), 联合核研究所 (Joint Institute for Nuclear Research, JINR), 莫斯科市郊 Dubna, 在建, 第三代, 软 X 射线和真空紫外, 136m 周长, 1.2GeV, 300mA, 11.4 nm·rad; 该装置 (原名 AmPS 即 Amsterdam Pulse Stretcher) 从荷兰 NIKHEF 即 Netherlands Institute of Nuclear and High Energy Physics 退役, 移植到俄罗斯并进行重大改造; 该项目还包括 4 台红外 FEL 装置, 并有建造 SASE 型短波长 FEL 的下一步规划.

6. 瑞典: 3 台运行装置

(1) MAX-I, 马克斯实验室 (MAX-lab, 属于隆德大学即 Lund University), Lund, 1986, 第一代(寄生于同步加速器/束脉冲拉伸器), 红外和紫外, 32.4 m周长, 550MeV, 250mA, 40nm·rad; 4 条光束线.

(2) MAX-II, 单位同上, Lund, 1996, 第三代, X 射线和真空紫外, 90m 周长, 1.5GeV, 280mA(max), 9nm·rad; 14 条光束线 (其中 1 条在建).

(3) MAX-III, 单位同上, Lund, 2007, 第三代, 真空紫外, 36m 周长, 700MeV, 280mA(max), 13nm·rad; 2 条光束线.

该实验室正在推动新光源建设计划, 包括发射度小于 1nm·rad 的衍射极限型 3GeV 电子储存环 MAX-IV, 基于常规 Linac 的 HGHG 型深紫外波段 FEL, 同时预计将关闭 MAX-I, 改造 MAX-II, 迁移 MAX-III .

7. 瑞士: 1 台运行装置

SLS (Swiss Light Source), 保罗 · 谢尔勒研究所 (Paul Scherrer Institute, PSI), 苏黎世市附近 Villigen, 2001, 第三代, 真空紫外和 X 射线, 288m 周长, 2.4GeV, 400mA, 5nm·rad; 15 条光束线, 供光能力 ~1800A·h/a.

8. 丹麦: 1 台运行装置

ASTRID (Aarhus STorage Ring In Denmark), 奥尔胡斯储存环设施研究所 (Institute for Storage ring facilities in Aarhus, ISA, 属于奥尔胡斯大学即 University of Aarhus), Aarhus 市, 1990, 第一代 (寄生于电子/离子双用同步加速器), 软 X 射线和真空紫外, 40m 周长, 580MeV, 180~220mA, 160nm·rad; 7 条光束线.

9. 西班牙: 1 台在建装置

ALBA Synchrotron Light Facility, 同步光实验室开发联合组织 (Consortium for the Exploitation of the Synchrotron Light Laboratory, CELLS), 巴塞罗那市附近 Cerdanyola del Vallès, 在建, 第三代, X 射线, 269m 周长, 3GeV, 400mA, 4.3nm·rad; 初期拟建 7 条光束线, 国家与地方即 Catalan(加泰隆) 政府合资兴建.

欧洲的 Euro XFEL、BESSY FEL、SPARX 和 FERMI@Elettra (及英国已告暂停的 4GLS, 瑞典正在推出的 MAX-IV) 被一些文献称为第四代光源.

不久前, 波兰和捷克先后提出了筹建中能区第三代光源的计划, 分别名为 PSLS (Polish Synchrotron Light Source) 和 CESLAB (Central European Synchrotron LABoratory), 前者能量为 2.5~3GeV, 250m 周长; 后者能量为 3GeV, 与 ALBA 光源类似. 根据以往的资料, 乌克兰早有在基辅和 Kharkov [Харков](哈尔科夫) 兴建同步辐射源的计划, 前者名为 ISI-800, 软 X 射线和真空紫外, 46.73m 周长, 800MeV, 27nm·rad; 后者拟由束脉冲拉伸器兼任, X 射线, 91m 周长, 2GeV, 25nm·rad; 但近期未闻进一步的消息.

较有影响的欧洲红外 FEL 装置举例：德国的 FELBE (Free-Electron Lasers at the ELBE radiation source at the FZR), 由高亮度低发射度电子直线加速器 (Electron Linear accelerator with high Brilliance and low Emittance, ELBE) 和罗森道夫研究中心 (Forschungszentrum Rossendorf, FZR) 共同管理, 位于 Dresden 市, 波长 4~22μm; 荷兰的 FELIX (Free Electron Laser for Infrared eXperiments), 由 FOM 等离子物理研究所即 FOM-Institute for Plasma Physics 管理, 位于 Nieuwegein, 波长 4~250μm; 法国的 CLIO (Centre Laser Infrarouge d'Orsay), 由 LCP (Laboratoire de Chimie Physique) 管理, 位于巴黎南郊 Orsay, 波长 13~150μm. 此外, 欧洲的加速器实验室如法国的 LURE, 俄罗斯的 SSRC, 意大利的 LNF 和 ELETTRA 等, 都曾为基于储存环的 FEL 开展研究, 有的已成功地在紫外波段向实验用户供光.

1.3.3 亚洲

1. 日本: 8 台运行装置, 2 台在建装置

(1) SPring-8 (Super Photon ring-8GeV), 日本同步辐射研究所 (JApan Synchrotron radiation Research Institute, JASRI), 兵库 (Hyogo) 县播磨 (Harima) 科学园区, 1997, 第三代, X 射线, 1436m 周长, 8GeV, 100mA, 3.4nm·rad; 62 条光束线, 造价 1100 亿日元, 运行费 ~100 亿日元/年.

(2) NewSUBARU, 工业用先进科学技术研究所 (Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, LASTI, 属于兵库县立大学) 和 SPring-8 合作管理, 地点同上, 1998, 接近第三代, 软 X 射线和真空紫外, 118.7m 周长, 1~1.5GeV, 500mA(max), 37nm·rad @1GeV; 13 条光束线.

(3) PF (Photon Factory), 高能加速器研究所 (High Energy Accelerator Research Organization, KEK) 和物质结构科学研究所 (Institute of Materials Structure Science, IMSS) 共同管理, 茨城 (Ibaraki) 县筑波 (Tsukuba) 市, 1982 (1997 年完成重大改造), 第二代 (改造后接近第三代), X 射线, 187m 周长, 2.5 (0.75~3)GeV, 450mA, 36nm·rad@2.5GeV; 49 条光束线, 供光能力 ~800A·h/a.

(4) PF-AR (Advanced Ring for Pulse X-rays), KEK, 地点同上, 1995 年后改造 (原为 1984 年建成的高能物理专用装置), 第二代, 硬 X 射线, 377m 周长, 6.5GeV, 60mA, 293nm·rad; 7 条光束线 (其中 3 条在建), 供光能力 ~200A·h/a .

(5) UVSOR II (UltraViolet Synchrotron Orbital Radiation facility), 分子科学研究所 (Institute for Molecular Science, IMS), 爱知 (Aichi) 县冈崎 (Okazaki) 市, 1983 (2003 年完成重大改造), 第二代 (改造后接近第三代), 软 X 射线和真空紫外, 53m 周长, 750MeV, 500mA(max), 27.4nm·rad; 14 条光束线, 供光能力 ~420A·h/a.

(6) HiSOR (Hiroshima Synchrotron Orbital Radiation), 广岛同步辐射中心 (Hiroshima Synchrotron Radiation Center, HSRC, 属于广岛大学), 广岛 (Hiroshima) 县东广岛市, 1996, 第二代, 软 X 射线和真空紫外, 22m 周长, 700MeV, 300mA(max), 400nm·rad; 15 条光束线 (其中 2 条在调试, 4 条在建); 采用超导弯转磁铁的 "紧凑型" 环.

(7) SAGA-LS (Saga Light Source), 九州同步光研究中心 (Kyushu Synchrotron Light Research Center), 九州岛佐贺 (Saga) 县鸟栖 (Tosu) 市, 2005, 接近第三代, 软 X 射线和真空紫外, 75.6m 周长, 1.4GeV, 200mA, 25 (扭摆磁铁运行时为 47)nm·rad; 6 条光束线; 由佐贺县政府投资建设.

(8) Rits SR Center (Ritsumeikan University Synchrotron Radiation Center, 储存环别名为 AURORA), 立命馆 (Ritsumeikan) 大学, 滋贺 (Shiga) 县草津 (Kusatsu) 市分校区, 1996, 第二代, 软 X 射线和真空紫外, 3.14m 周长, 575MeV, 300mA, 未提

供发射度数据 (光斑典型尺寸 1.3mm×0.14mm); 13 条光束线; 采用整块超导弯转磁铁的圆形 “紧凑型” 环. 该校的 Rits SLLS (Synchrotron Light Life Science center) 还另有名为 MIRRORCLE-20SX 的光谱振型红外光源和名为 MIRRORCLE-6X 的光谱振型 X 射线源.

(9) SCSS (SPring-8 Compact SASE Source) XFEL, SPring-8 (JASRI) 和物理与化学研究所 (Institute of Physical and Chemical Researches, RIKEN) 合建, 兵库县播磨科学园区, 在建 (预制段已用 250MeV 束流产生波长 49nm 的 FEL), 基于常规 Linac 的 SASE 型 FEL, X 射线 (最短波长 0.1nm), ~750m 长, 6~8GeV, 3~4kA (峰值), 1μm·rad (归一化发射度); SCSS 被文献称为第四代光源.

(10) SuperSOR, 固体物理研究所 (Institute for Solid State Physics, ISSP, 属于东京大学), 千叶 (Chiba) 县柏 (Kashiwa) 市的东京大学分校区, 在建 (有传闻称该光源可能移址建设并更名), 第三代, 软 X 射线和真空紫外, 280.6m 周长, 1.8GeV, 500mA, 8 (可减小到 3) nm·rad; 初期拟建的光束线将在 19 条备选线中选定.

日本还有一些类型多样化、开放面较小但有一定影响的小型同步光源和长波 FEL 装置未列入本节的统计范围. 例如, 京都 (Kyoto) 大学 Nuclear Science Research Facility 的 300MeV 储存环 KSR; 由 ETL (ElectroTechnical Laboratory, 该所后来并入 AIST 即 National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) 在筑波市等地建造的四台桌面型同步光源或 FEL 装置, 其命名从 NIJI-I 依次编号到 NIJI-IV, 其中 NIJI-IV 可产生波长为 211nm 的紫外 FEL; 东京理科大学 (Tokyo University of Science) Infrared FEL Research Center 在千叶县建造的 FEL-TUS, 已有的 MIR-FEL 的波长为 5~16μm, 在建的 FIR-FEL 的波长为 300 ~1000 μm; 大阪 (Osaka) 大学 Institute of Free Electron Laser 的 iFEL, 有 2 台直线加速器和 5 条波荡器线, 波长总范围为 100~230nm 等. 据报道, UVSOR, 日本原子能研究所 (Japan Atomic Energy Research Institute, JAERI) 和姬路 (Himeji) Institute of Technology 等机构也拥有能运行的红外 FEL 装置; 东北 (Tohoku) 大学 (位于仙台 (Sendai) 市) 和名古屋 (Nagoya) 大学也发表过建设同步辐射源的计划.

2. 韩国: 1 台运行装置, 1 台在建装置

(1) PLS (Pohang Light Source), 浦项加速器实验室 (Pohang Accelerator Laboratory, PAL) 与浦项科技大学 (POhang university of Science and TECHnology, POSTECH) 共同管理, 庆尚北道浦项 (Pohang) 市, 1994, 第三代, 真空紫外和 X 射线, 280.8m 周长, 2GeV(300mA, 11nm·rad) ~2.5GeV(180mA, 13nm·rad); 32 条光束线 (其中 4 条在建), 造价 1.9 亿美元, POSCO 即浦项钢铁公司承担其 60%.

(2) PAL-XFEL, 单位同上, 地点同上, 在建, 基于常规 Linac 的 SASE 型 FEL, X 射线 (最短波长 0.3nm), 10GeV, 估计造价 8000 万美元.

3. 印度: 1 台运行装置, 1 台在建装置

(1) INDUS-1, 拉贾 · 拉曼纳先进技术中心 (Raja Ramanna Centre for Advanced Technology, RRCAT), 中央邦 Indore 市, 1999, 第二代, 真空紫外, 19m 周长, 450MeV, 100mA, 210nm·rad; 6 条光束线 (其中 1 条在调试, 1 条在建).

(2) INDUS-2, 单位同上, 地点同上, 在建 (2005 年已报道曾注入束流), 第二代, X 射线, 172.5m 周长, 2.5GeV, 300mA, 58nm·rad; 初期拟建 2 条光束线.

4. 新加坡: 1 台运行装置

SSLS (Singapore Synchrotron Light Source, 储存环名为 Helios II), 新加坡国立大学 (National University of Singapore, NUS), Kent Ridge Campus, 2001, 第二代, 红外到软 X 射线, 10.8m 周长, 700MeV, 350mA, 1.37μm·rad; 5 条光束线; 采用超导弯转磁铁的 "紧凑型" 环, 从德国移植而来.

5. 泰国: 1 台运行装置

SPS (Siam(暹罗) Photon Source), 国家同步辐射中心 (National Synchrotron Research Center, NSRC), Nakhon Ratchasima 省 SUT (Suranaree University of Technology) 校园, 2004, 接近第三代, 软 X 射线和真空紫外, 81.3m 周长, 1~1.2GeV, 100mA, 28.6nm·rad@1GeV; 3 条光束线 (另有 3 条在建); 该光源 (原名 SOR-ring) 从日本东京大学退役, 移植到泰国并进行重大改造.

6. 约旦: 1 台在建装置

SESAME (Synchrotron-light for Experimental Science and Applications in the Middle East), 在联合国教科文组织赞助下由中东地区多国 (管委会现有巴林、塞浦路斯、埃及、伊朗、以色列、约旦、巴基斯坦、巴勒斯坦权力机构、土耳其等 9 个正式成员, 伊拉克的成员国资格暂停, 另有多个科技先进国家及希腊、科威特为观察员) 商定选址并联合建设, Allaan (办公地点在 Al-Balqa Applied University), 在建, 接近第三代, 真空紫外和 X 射线, 125m 周长, 2.5GeV, 400mA, 24.6nm·rad; 初期拟建 6 条光束线; 该光源 (原名 BESSY-I) 从德国 BESSY 退役, 移植到约旦并进行重大改造.

7. 亚美尼亚: 1 台在建装置

CANDLE (Center for the Advancement of Natural Discoveries using Light Emission), 埃里温公立大学 (Yerevan [Ереван] State University, YSU), 由总部在美国的基金会投资建设, Yerevan 市, 在建, 第三代, X 射线, 216m 周长, 3GeV, 350mA, 8.4nm·rad; 初期拟建 6 条光束线.

亚洲的其他国家中, 巴基斯坦也在考虑建造一台中低能第二代光源.

1.3.4 大洋洲

澳大利亚: 1 台运行装置

AS (Australian Synchrotron, 储存环名为 Boomerang), 澳大利亚同步加速器 (AS, 新建单位, 与光源同名), Victoria 州墨尔本市附近 Clayton, 2007, 第三代, X 射线, 216m 周长, 3GeV, 200mA, 7nm·rad; 已开放 5 条光束线 (另有 4 条在调试或在建), 造价 ~2.1 亿澳元, 州政府承担其 75%, 光束线投资来源多样化.

根据以上不完全统计, 加上下一节介绍的我国的光源, 全世界有 21 个国家现在拥有或即将拥有加速器驱动的大型同步辐射源, 共 49 台运行装置 (其中第三代、第二代、第一代同步光源及 FEL 装置分别为 16、23、7、3 台), 19 台在建装置 (其中第三代、第二代同步光源和 FEL 装置分别为 6、2、11 台).

两点说明：(1) 本节统计区分 "第几代光源" 的标准是：同时用于高能物理实验, 为第一代光源; 束流无耦合水平发射度 ⩽20nm·rad, 并有 ⩾4 个可放置插入元件的直线节, 为第三代光源; 否则为第二代光源; 但如果束流水平发射度 ⩽40nm·rad, 称为 "接近第三代".

(2) 由于有些网站的资料更新不够及时, 俄罗斯等国家的资料相对较少, 统计中的某些数据可能不准确.

1.4 北京、合肥、上海光源的特点

首先, 按照上节的格式简介我国各同步辐射源的情况 (与上节类似, 本节介绍的内容也以 2008 年 8 月底为截止时间)：

中国: 3 台运行装置 (其中 1 台在台湾)2 台在建装置

(1) 北京同步辐射装置 (Beijing Synchrotron Radiation Facility, BSRF, 储存环名为 BEPC 即 Beijing Electron Positron Collider, 北京正负电子对撞机), 中国科学院北京高能物理研究所 (Institute of High Energy Physics, IHEP), 北京市, 1991(近期正在重大改造 ①); 第一代, X 射线和真空紫外, 240.4m 周长, 2.2~2.5GeV, 250mA, 76nm·rad(兼用模式 390nm·rad); 11 条光束线 (14 个实验站), 供光能力 ~300A·h/a (每年供同步辐射研究专用约 3 个月), 造价与运行费皆以高能物理正负电子对撞实验为主, 分别为人民币 2.2 亿元 (建造)+6.4 亿元 (近期改造) 和 ~7000 万元/年 (改造前).

(2) 合肥光源 (Hefei Light Source, HLS), 中国科学技术大学国家同步辐射实验室 (National Synchrotron Radiation Laboratory, NSRL), 安徽省合肥市, 1991, 第二

① 作者注 —— 北京正负电子对撞机重大改造工程已于 2009 年 7 月 17 日通过国家验收.

代, 真空紫外和软 X 射线, 66m 周长, 800MeV, 250~300mA, 80~160nm·rad; 14 条光束线, 供光能力 ~700A·h/a, 造价人民币 ~8000 万元 (建造)+1.18 亿元 (2004 年底完成二期工程改造), 运行费 ~1200 万元/年.

(3) 台湾光源 (Taiwan Light Source, TLS), 同步辐射研究中心 (Synchrotron Radiation Research Center, SRRC), 台湾省新竹市, 1993, 第三代, 软 X 射线和真空紫外, 120m 周长, 1.5GeV, 300mA, 25nm·rad(~19nm·rad@ 设计能量 1.3GeV); 24 条光束线 (并在日本 SPring-8 拥有 2 条硬 X 射线光束线), 运行费 ~6.5 亿元新台币/年 (2000 年前后).

(4) 上海同步辐射装置 (Shanghai Synchrotron Radiation Facility, SSRF), 中国科学院上海应用物理研究所 (Shanghai Institute of Applied Physics, SINAP), 上海市, 在建①, 第三代, X 射线, 432m 周长, 3.5GeV, 300mA, 3.9nm·rad; 初期拟建 7 条光束线, 造价人民币 12 亿元.

(5) 上海深紫外自由电子激光装置 (Shanghai Deep UltraViolet FEL, SDUV-FEL), 上海应用物理所, 上海市, 在建, 基于常规 Linac 的 HGHG 型 FEL, 深紫外 (波长 88nm), ~100m 长, 300MeV, 400A (峰值), 4μm·rad (归一化发射度); 造价人民币 9000 万元.

中国也有多家机构开展长波 FEL 研究, 如北京高能物理所基于 30MeV Linac 的红外 FEL 装置 BFEL (Beijing Free Electron Laser), 中国科技大学 NSRL 基于储存环的 CHG (Coherent Harmonic Generation) 型紫外 FEL 项目, 北京大学在 973 支持下开展的基于超导 ERL 的红外 SASE-FEL 项目等.

中国科学院已向国家申请立项, 将由上海应用物理所负责建造基于常规 Linac 的两级级联 (cascaded) HGHG 型软 X 射线实验装置, 最短波长达到约 9nm[7].

台湾 SRRC 已提出计划, 拟在新竹已有光源旁边建造第三代 X 射线光源 TPS (Taiwan Photon Source), 相关参数为 518.4m 周长, 3~3.3GeV, 400mA, 1.7nm·rad; 与建造新光源配合, 将降低 TLS 的运行电子能量, 使其适用波段以真空紫外和红外为主.

以下简要介绍我国大陆北京、合肥、上海三家光源的特点：

1. 北京同步辐射装置

BSRF是第一代 X 射线同步光源, 部分时间按同步辐射专用模式运行. 专用模式运行时, 其总体性能 (包括已有插入元件) 大体达到第二代光源的水平.

BSRF 的主要特色是：以北京高能物理所雄厚的加速器科技人员队伍为后盾, 多年来保持较高的运行质量; 地处北京, 与环渤海地区为数众多的科研单位用户有

①作者注 —— 上海光源工程已于 2010 年 1 月 19 日通过国家验收.

良好的互动关系; 实验线站覆盖的波长范围较宽, 特别是在利用较强的硬 X 射线的实验方面比 SSRF 先行一步, 曾取得多项重要研究成果, 积累了不少经验.

电子对撞机 BEPC 的重大改造工程即将完成. 此后, 同步辐射专用运行时间将约为每年 3 个月, 但有一部分光束线可以常年运行. BSRF 将针对用户需求改进实验站, 以充分发挥工程中光源和光束线的性能提升带来的效益, 还将通过研究, 逐步增大能在对撞模式 (又称兼用模式) 下开展用光实验的线站所占的比例.

北京高能物理所正在推出在北京地区新建先进光源的规划, 可能的选项包括建设一台 3GeV 的衍射极限型 X 射线同步光源, 或者 ERL 型 X 射线源.

2. 国家同步辐射实验室

NSRL, 或合肥光源 HLS, 是第二代真空紫外同步光源.

合肥光源的主要特色是：适于开展软 X 射线和真空紫外波段的应用; 适于向波长更长的红外、远红外波段扩展; 作为专用光源, 为同步辐射用户服务是整个实验室工作的中心; 拥有较强的光束线工程技术力量和依托中国科技大学、水平较高的同步辐射应用 in-house 科研力量.

2004 年底竣工的 NSRL 二期工程实现了 “保证加速器长期、可靠、稳定运行” 的目标, 经过科研人员的继续努力, 几年来光源运行的可靠性、供光能力、束流轨道稳定度等都优于工程启动时规定的指标, 达到国际上同类装置的先进水平. 新建的实验线站大幅度拓宽了 NSRL 的应用能力, 提高了实验水平, 波荡器的光束线能提供目前国内亮度最高的软 X 射线光束, 光谱辐射标准与计量线站通过了国家质量监督总局的鉴定. 工程竣工后四年来, 实验室开放良好, 全年运行计划和实时运行数据都在网上公布, 随时随地均可查阅, 而且通过与国内外科研单位的合作, 取得了多项有国际影响的成果.

NSRL 的发展方向侧重于光谱中低能段, 即软 X 射线和真空紫外波段. 近期的改造包括增建新光束线站, 如从国外退役光源移植波荡器, 用于产生高分辨率的真空紫外光; 以及提高注入束流能量, 直到实现满能量注入. NSRL 的中长期规划是在合肥建设一台 1.5GeV 的衍射极限型先进光源.

3. 上海同步辐射装置

SSRF, 或上海光源, 将于 2009 年在浦东张江高科技园区建成, 成为能量最高、性能优秀的中能区第三代 X 射线光源, 在世界上处于重要地位.

SSRF 的主要特色是：光子能量高, 弯转磁铁发出的光束就能满足很多硬 X 射线用户的要求, 多极扭摆器的光束有更高的光通量; 亮度高, 波荡器提供的软 X 射线光束能够为世界一流的高分辨率实验服务, 如果采用高次谐波, 这种高亮度光束将能够覆盖硬 X 射线波段; 起点高, 光源的设计和建造采用了许多先进技术, SSRF

未来的运行质量和实验水平都可望居于世界前列.

由于开工前在技术和人才等方面做了充分的准备, SSRF 工程进展顺利, 目前已能稳定地注入、储存 3.5 GeV 束流, 预期加速器的各项性能不久就能达到工程指挥部确定的 “初期测试指标”, 首批建成的实验站初步具备用光条件, 可以开始试运行. 因为硬 X 射线窗口偏少和光束亮度偏低正是该工程动工之前我国同步辐射源布局最突出的两个不足之处, SSRF 的试运行将为我国用户 “雪中送炭”, 为一批创新性成果创造必要的条件.

SSRF 运行初期将只有 7 条光束线. 为了充分发挥光源的效益, 国家将提供资金支持, 按照上海应用物理所和用户联合提出的计划, 在运行的前五年内, 使光束线 (及实验站) 的数量以平均每年新建 3~5 条的速率增长. 同时, SSRF 加速器部门将继续提高光源的性能, 不仅使束流发射度、轨道稳定度等达到具有国际先进水平的工程指标, 而且将采用 “Top-up 注入”(见 1.2.1 节), 实现准恒流运行. 2015 年前后, 上海光源将达到鼎盛时期.

最后, 在此转述文献 [13] 的相关结论, 作为 1.3 节和 1.4 节的总结：

未来十年内, 全世界运行的大型同步辐射光源将保持在 50~55 台的水平, 其中的绝大多数将在相当长的时期内继续发挥作用. 2009 年, 第三代光源 SSRF 在上海建成后, 我国大陆将有三台同步辐射光源在运行, 布局基本合理, 但在提高装置性能 (包括增建新光束线、实验站和插入元件)、发展实验方法、建设用户队伍和优选应用课题等方面还有很大的改进空间. 三台光源的继续发展应突出各自的特色, 以充分发挥潜力, 多出高水平的成果. 另外, 尽管在可预见的将来储存环型同步辐射光源仍是大型光源的主流, X 射线 FEL 目前已成为国际上第四代光源的主攻方向. 我国的软 XFEL 实验装置如能近期立项, 未来五年左右有望建成. 届时, 将是决定我国硬 XFEL 装置建设方案的合适时机.

读者如果希望了解北京、合肥、上海三家光源更详细、更实时的信息, 如各光束线的单色器的特征、适用波长范围、能量分辨率、光子通量和光斑尺寸及各实验站的仪器配置, 请登录三个主管单位的网站[15~17] 查阅.

刘祖平

参 考 文 献

[1] Winick H, Bienenstock A. Synchrotron radiation research. Ann Rev Nucl Part Sci, 1978, 28: 33–113.

[2] 冼鼎昌. 神奇的光 —— 同步辐射. 长沙: 湖南教育出版社, 1994.

[3] 曹昌祺. 电动力学. 第 2 版. 北京: 人民教育出版社, 1979.

[4] Tzu H Y. On the radiation emitted by a fast charged particle in the magnetic field.

Proc of the Royal Society, 1948, A (192): 231–246.

[5] 杰克逊 J D. 经典电动力学: 下册. 朱培豫译. 北京: 人民教育出版社, 1980.

[6] 刘祖平. 同步辐射光源物理引论. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2009.

[7] 中国科学院上海应用物理研究所. 上海软 X 射线自由电子激光试验装置 (X 射线自由电子激光预制研究) 项目建议书 (讨论稿), 2007.

[8] 中国科学院基础科学局. 科技条件平台与基础设施建设专题研究报告之五 —— 大型科学设施建设问题研究及附件. 美国能源部大科学设施二十年规划 (附件 3), 国际上一些大型科学设施的发展情况 (附件 5), 2003.

[9] Sands M. The physics of electron storage rings. An introduction. SLAC-pub-121, Stanford Linear Accelerator Center, USA, 1970.

[10] 金玉明. 电子储存环物理. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2001.

[11] Murphy J. Synchrotron light source data book. Version 2.0 BNL-42333. Brookhaven National Laboratory, USA, 1990.

[12] Chao A W, Moser H O, Zhao Z. Accelerator physics, technology and applications: selected lectures of the OCPA international accelerator school 2002. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte Ltd, 2004.

[13] 魏宝文 (主编). 未来十年大科学装置发展前瞻 (中国科学院基础科学局资料). 同步辐射光源和自由电子激光 (第 6 章), 简短的结论 (第 12 章), 2007.

[14] http://www.lightsources.org/.

[15] http://www.ihep.ac.cn/bsrf/.

[16] http://www.nsrl.ustc.edu.cn/.

[17] http://www.ssrf.sinap.ac.cn/.

第 2 章　同步辐射原理

2.1　同步辐射谱的产生

2.1.1　来自弯转磁铁的同步辐射谱

本节简单介绍各种不同来源 (包括弯转磁铁、扭摆器或波荡器) 的同步辐射谱, 主要是给出相关的公式, 它们可以从许多文献中查到, 如本章末列出的文献 [1]~[8]. 这些文献往往采用高斯单位制, 公式的形式各有不同, 这样的公式也许推导时显得简洁, 但并不便于实用计算. 本节的所有公式统一使用国际实用单位制 MKSA.

本节公式中, 代表自然常数的常用符号不加注释, 如光速 c, 普朗克常量 h, 真空介电常量 ε_0, 真空磁导率 μ_0, 电子电荷 e, 电子静止质量 m_e 和电子静止能量 $m_\mathrm{e}c^2$.

1. 运动电荷的电磁场

从单个带电粒子在弯转轨道上的电磁辐射开始. 根据第 1 章提到的李纳–维谢尔推迟势的概念, 观察者在 t 时刻看到的电磁场是运动电荷 q 在此前另一时刻 t^* 的势场形成的, 电荷 “发光点” 到观察点的距离是 $R = c(t - t^*)$. 该电磁场只与 t^* 时刻电荷的位置、速度 $\boldsymbol{v}$ 和加速度 $\boldsymbol{a}$ 有关.

下面的公式将使用此处引进的符号：

发光点指向观察点的向量为 $R\boldsymbol{n}$, 即 $\boldsymbol{n}$ 为该方向的单位向量.

电荷的速度与加速度都用真空中的光速 c 归一化, 即

$$v = \beta c, \quad \boldsymbol{v} = c\boldsymbol{\beta}, \quad \boldsymbol{a} = c\dot{\boldsymbol{\beta}} \tag{2.1}$$

推迟时间关系

$$t = t^* + \frac{R(t^*)}{c} \tag{2.2}$$

推迟因子

$$\kappa = \frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}t^*} = 1 - \boldsymbol{\beta} \cdot \boldsymbol{n} \tag{2.3}$$

κ 也可以理解为 “多普勒 (Doppler) 效应因子”. 对于相对论性带电粒子, 当速度方向几乎指向观察点时, κ 可能是非常小的量.

所谓推迟势, 包括标量势 $\varPhi$ 和向量势 $\boldsymbol{A}$

$$\varPhi = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0[\kappa R]_{t^*}}, \quad \boldsymbol{A} = \frac{\mu_0 c q}{4\pi}\left[\frac{\boldsymbol{\beta}}{\kappa R}\right]_{t^*} \tag{2.4}$$

下标 t^* 表示有关的量在 t^* 时刻取值, 这就是 "推迟势" 的含义.

由此可得到该电荷的电磁场

$$\boldsymbol{E} = -\nabla\varPhi - \frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t} = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\left[\frac{\boldsymbol{n}-\boldsymbol{\beta}}{\gamma^2\kappa^3R^2}\right]_{t^*} + \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 \mathrm{c}}\left[\frac{\boldsymbol{n}\times[(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{\beta})\times\dot{\boldsymbol{\beta}}]}{\kappa^3 R}\right]_{t^*} \tag{2.5}$$

$$\boldsymbol{B} = \nabla\times\boldsymbol{A} = \frac{\boldsymbol{n}}{c}\times\boldsymbol{E} \tag{2.6}$$

如同惯例, 式中, γ 是电荷为 q 的带电粒子的相对质量.

该电场包含两项. 前一项是近场, 只与 $\boldsymbol{\beta}$ 有关, 在远方随 R^{-2} 衰减, 因此不辐射能量; 请注意 $R(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{\beta}) = R\boldsymbol{n} - \boldsymbol{v}(t-t^*)$ 是假定电荷一直以 t^* 时刻的速度前进, 在 t 时刻 "应该到达" 的位置指向观察点的向量, 近场的电场在这个方向上. 后一项是远场, 只与 R 的一次方成反比, 向远方发出辐射; 该电场的方向垂直于 $\boldsymbol{n}$, 在包含 $\dot{\boldsymbol{\beta}}$ 和 $(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{\beta})$ 的平面上. 与电场相对应, 磁场也有两项, 都既垂直于 $\boldsymbol{n}$, 又垂直于相应的电场.

以下的讨论只考虑远场, 并以电子电荷 e 代替任意电荷 q. 所以

$$\boldsymbol{E} = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0 c}\left[\frac{\boldsymbol{n}\times[(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{\beta})\times\dot{\boldsymbol{\beta}}]}{\kappa^3 R}\right]_{t^*},\quad \boldsymbol{B} = \frac{\mu_0 e}{4\pi}\left[\boldsymbol{n}\times\frac{\boldsymbol{n}\times[(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{\beta})\times\dot{\boldsymbol{\beta}}]}{\kappa^3 R}\right]_{t^*} \tag{2.7}$$

能量流即坡印亭向量 $\boldsymbol{S}$ 从发光点指向观察点, 其表达式是

$$\boldsymbol{S} = \boldsymbol{E}\times\boldsymbol{H} = \varepsilon_0 c|\boldsymbol{E}|^2\boldsymbol{n} \tag{2.8}$$

所以, 单个电子在单位立体角内的辐射功率是

$$\frac{\mathrm{d}P_\mathrm{e}}{\mathrm{d}\varOmega} = \frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}t\mathrm{d}\varOmega} = R^2\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{n} = \frac{e^2}{16\pi^2\varepsilon_0 c}|\boldsymbol{f}(t^*)|^2 \tag{2.9}$$

式中, P_e 为电子的辐射功率; U 为电子的辐射能量; $\varOmega$ 代表立体角, 而向量

$$\boldsymbol{f}(t^*) = \left[\frac{\boldsymbol{n}\times[(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{\beta})\times\dot{\boldsymbol{\beta}}]}{\kappa^3}\right]_{t^*} \tag{2.10}$$

2. 同步辐射的功率

电动力学教科书[1] 给出了如何由式 (2.9) 计算单个电子向全空间辐射的总功率. 应该指出, 因为辐射源正在移动, 辐射在时刻 $t+\mathrm{d}t$ 到达的球面与时刻 t 到达的球面并不同心, 积分计算 P_e 即这两个球面之间的电磁场总能量时, 必须考虑这一因素. 这与多普勒效应相似. 所以, 以 $\mathrm{d}\sigma$ 代表 t 时刻的辐射球面面积元

$$P_\mathrm{e} = \oiint(1-\boldsymbol{\beta}\cdot\boldsymbol{n})\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{n}\mathrm{d}\sigma = \oiint\kappa\frac{\mathrm{d}P_\mathrm{e}}{\mathrm{d}\varOmega}\mathrm{d}\varOmega \tag{2.11}$$

文献中能查到这个积分的演算过程, 该过程允许电子加速度既有横向分量 (垂直于速度), 也有纵向分量 (与速度同向). 相对论性电子纵向加速度的数值非常小,

与横向加速度没有可比性. 较合理的表述方式是用动量变化率代替加速度, 因为动量变化率等于外加的电力或磁力, 不同方向的力可以比较. 该公式对相对论性或非相对论性粒子都适用.

令 $\boldsymbol{p}$ 为电子的动量, $\dot{\boldsymbol{p}} = \dfrac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}}{\mathrm{d}t}$, $\dot{p}_{//}$ 和 $\dot{p}_{\perp}$ 分别是 $\dot{\boldsymbol{p}}$ 的纵向分量和横向分量, 则

$$P_{\mathrm{e}} = \frac{e^2}{6\pi\varepsilon_0 m_{\mathrm{e}}^2 c^3}(\dot{p}_{//}^2 + \gamma^2 \dot{p}_{\perp}^2) \tag{2.12}$$

式中的 $\gamma = E/(m_{\mathrm{e}}c^2)$ 是能量为 E 的电子的相对质量.

有人称式 (2.12) 为相对论化的拉莫尔 (Larmor) 公式, 它解释了为什么相对论性粒子因横向受力、轨道弯转而辐射的功率远强于因被加速而产生的辐射.

当只存在横向动量变化率 $\dot{p}_{\perp} = \dfrac{\gamma m_{\mathrm{e}}(\beta c)^2}{\rho}$ 时, 单个电子发出的同步辐射功率是

$$P_{\mathrm{e}} = \frac{e^2 c}{6\pi\varepsilon_0}\frac{(\beta\gamma)^4}{\rho^2} \tag{2.13}$$

此式即为式 (1.3), 式中, ρ 为电子弯转轨道的曲率半径. 由此式可见, 只有相对论性粒子才能发出功率可观的同步辐射.

单个电子沿环形加速器轨道回旋一圈辐射的总能量 U_0 是

$$U_0 = \oint P_{\mathrm{e}}\frac{\mathrm{d}z}{\beta c} = \frac{e^2}{6\pi\varepsilon_0}\beta^3\gamma^4 \oint \frac{\mathrm{d}z}{\rho^2} \tag{2.14}$$

此式即为式 (1.4), 式中的积分符号表示沿环形轨道积分一圈, $\mathrm{d}z$ 是沿轨道的路程元. 相对论性电子的 β 近似等于 1, 下文中将略去类似此式中 β^3 的因子.

许多环形加速器中, 所有弯转磁场都相等, 这样的环可称为 “等 ρ 环”. 在这种常见的特殊情况下, 式 (2.14) 中的积分等于 $2\pi/\rho$, 所以

$$U_0 = \frac{e^2}{3\varepsilon_0}\frac{\gamma^4}{\rho} = 6.032 \times 10^{-12}\frac{\gamma^4}{\rho} = 88.47\frac{E^4}{\rho} = 26.54E^3B \tag{2.15}$$

后半段数值公式采用实用单位, 即辐射能量 U_0 用 keV, 电子能量 E 用 GeV, 曲率半径 ρ 仍用 m, 与电子轨道垂直的磁场的强度 B 用 T.

如果某台同步辐射源的束流强度为 I, 其同步辐射总功率 P_{SRS} 是

$$P_{\mathrm{SRS}} = \frac{IU_0}{e} = 88.47\frac{IE^4}{\rho} = 26.54IE^3B \tag{2.16}$$

数值公式部分只适用于等 ρ 环, P_{SRS} 的单位用 kW, I 用 A, 其他实用单位同前.

另有两个数值公式值得在此介绍. 水平转角为 $\Delta\varphi$ (单位用弧度, 若用毫弧度, 则 $P_{\mathrm{SR}\varphi}$ 的单位用 W) 或长度为 L_{bend}(单位用 m) 的一段轨道提供的同步辐射功率分别为

$$P_{\mathrm{SR}\varphi}=\frac{\Delta\varphi}{2\pi}P_{\mathrm{SRS}}=14.1\frac{IE^4}{\rho}\Delta\varphi=4.22IE^3B\Delta\varphi \tag{2.17}$$

$$P_{\mathrm{SR}L}=\frac{L_{\mathrm{bend}}}{2\pi\rho}P_{\mathrm{SRS}}=14.1\frac{IE^4}{\rho^2}L_{\mathrm{bend}}=1.265IE^2B^2L_{\mathrm{bend}} \tag{2.18}$$

两式都可用于估算弯转磁铁光束线接受的同步辐射功率.

3. 同步辐射的单位立体角频谱和偏振性

文献 [2]~[8] 都给出了同步辐射的频谱公式, 但采用的单位有所不同. 公式的推导应从式 (2.9) 开始.

频谱计算的实质是对时域向量 $\boldsymbol{f}$ 进行傅里叶变换, 得到频域向量 $\boldsymbol{g}(\omega)$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{g}(\omega)&=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\boldsymbol{f}(t^*)\exp(-\mathrm{i}\omega t)\mathrm{d}t\\&=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\boldsymbol{f}(t^*)\exp\left[-\mathrm{i}\omega\left(t^*+\frac{R(t^*)}{c}\right)\right]\kappa\mathrm{d}t^*\end{aligned} \tag{2.19}$$

式中, i 为虚数单位; ω 为辐射的圆频率即频域变量; 前一积分式的时域变量是观察点时间 t, 后一式换成发光点时间 t^*.

根据傅里叶变换的性质, 下面的两个积分相等:

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\boldsymbol{f}(t^*)|^2\mathrm{d}t=2\int_{0}^{\infty}|\boldsymbol{g}(\omega)|^2\mathrm{d}\omega \tag{2.20}$$

等号右边有因子 2 是因为频域的积分写成从 0 到 ∞, 而“负频率”与正频率对称.

所以, 傅里叶变换完成后, 式 (2.9) 可以改写成同步辐射频谱的基本公式

$$\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}\omega\mathrm{d}\Omega}=\frac{e^2}{8\pi^2\varepsilon_0c}|\boldsymbol{g}(\omega)|^2 \tag{2.21}$$

式 (2.19) 的计算很复杂, 本文在此指出一些有助于理解的要点, 从坐标系开始.

图 2.1 是研究此问题的坐标系. 粗弧线是电子以 ρ 为瞬时曲率半径的弯转轨道, z 轴沿轨道切线向前, x 轴指向此段轨道圆弧的圆心, 这两个轴都在轨道平面内, y 轴垂直于该平面. $\boldsymbol{e}_x$ 等是该正交坐标系的单位向量. 另一套坐标系的三个单位向量分别是: $\boldsymbol{n}$ 与 z 轴和 y 轴共面, 指向观察点, $\boldsymbol{u}_{/\!/}$ 与 x 轴重合, $\boldsymbol{u}_\perp$ 与另两个轴正交. θ 是 $\boldsymbol{n}$ 与轨道平面的夹角. 以电子在该坐标系原点的时刻为 $t^*=0$, 角度 $\alpha=\dfrac{\beta c}{\rho}t^*$ 标志电子所在位置.

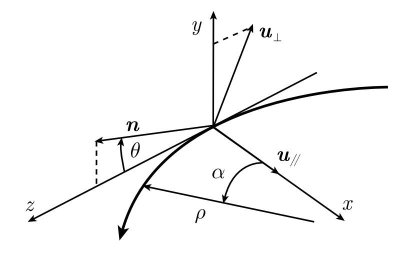


图 2.1　弯转轨道上的电子发出辐射, 相关的坐标系

假定观察点离该原点足够远, 研究中无须调整 $\boldsymbol{n}$ 的方向. 各种量可用该坐标系描述, 如 $\boldsymbol{\beta}=\beta(\boldsymbol{e}_x\sin\alpha+\boldsymbol{e}_z\cos\alpha),\boldsymbol{n}=\boldsymbol{e}_y\sin\theta+\boldsymbol{e}_z\cos\theta,\boldsymbol{u}_\perp=\boldsymbol{e}_y\cos\theta-\boldsymbol{e}_z\sin\theta$, $\boldsymbol{u}_{//}=\boldsymbol{e}_x$. 此外, 同步辐射的特征之一是辐射能量高度集中于轨道切线方向附近, 所以固定的观察点能见到有效辐射的时间很短, 值得研究的 θ 角和 α 角都不会太大. 计算中将采用若干近似式, 如 $\cos\theta\approx1-\dfrac{\theta^2}{2}$, $\sin\alpha\approx\alpha\left(1-\dfrac{\alpha^2}{6}\right)$, 以及 $\beta\approx1-\dfrac{1}{2\gamma^2}$.

于是, 设图中坐标原点到观察点的距离为 R_0, 则

$$t^*+\frac{R}{c}=t^*+\frac{1}{c}(R_0-\rho\sin\alpha\cos\theta)\approx\frac{R_0}{c}+\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\gamma^2}+\theta^2\right)t^*+\frac{c^2}{6\rho^2}t^{*3} \tag{2.22}$$

常数项 R_0/c 可以移到式 (2.19) 的积分号之外, 不影响频谱 (只影响相位), 所以可略去.

简化计算的第一个关键是利用微分关系 $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[\dfrac{\boldsymbol{n}\times(\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{\beta})}{\kappa}\right]=\dfrac{\boldsymbol{n}\times[(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{\beta})\times\dot{\boldsymbol{\beta}}]}{\kappa^2}$, 执行一次分部积分, 将式 (2.19) 变换成

$$\boldsymbol{g}(\omega)=\frac{-\mathrm{i}\omega}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}[\boldsymbol{n}\times(\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{\beta})]\exp\left[-\mathrm{i}\omega\left(t^*+\frac{R}{c}\right)\right]\mathrm{d}t^* \tag{2.23}$$

第二个关键是将式中复指数函数的宗量通过变量代换 “配成” $-\mathrm{i}\dfrac{\xi}{2}(3x+x^3)$ 的形式, 就可以将要算的积分转换成以 ξ 为变量的贝塞尔 (Bessel) 函数. 根据式 (2.22), 所需要的变量代换是 $t^*=\dfrac{\rho}{c}\sqrt{\dfrac{1}{\gamma^2}+\theta^2}\,x$. 经过适当的数学处理后, 可以得到

$$\boldsymbol{g}(\omega)=\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\gamma\left(\frac{\omega}{\omega_\mathrm{c}}\right)(1+\gamma^2\theta^2)\left[\mathrm{K}_{2/3}(\xi)\boldsymbol{u}_{//}-\mathrm{i}\frac{\gamma\theta}{\sqrt{1+\gamma^2\theta^2}}\mathrm{K}_{1/3}(\xi)\boldsymbol{u}_\perp\right] \tag{2.24}$$

式中, $\mathrm{K}_{2/3}$ 和 $\mathrm{K}_{1/3}$ 为第二类分数阶修正贝塞尔函数, 当 $\xi>1$ 时, 它们的值随 ξ 的增加迅速下降; ω_c 称为特征圆频率 (或临界圆频率), 它及新变量 ξ 与已知参数的关系是

$$\omega_\mathrm{c}=\frac{3}{2}\frac{c\gamma^3}{\rho} \tag{2.25}$$

$$\xi=\frac{\omega}{2\omega_\mathrm{c}}(1+\gamma^2\theta^2)^{3/2} \tag{2.26}$$

因此, 单个电子在单位立体角内的同步辐射频谱是

$$\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}\omega\mathrm{d}\Omega}=\frac{3e^2}{16\pi^3\varepsilon_0c}\gamma^2\left(\frac{\omega}{\omega_\mathrm{c}}\right)^2(1+\gamma^2\theta^2)^2\left[\mathrm{K}_{2/3}^2(\xi)+\frac{\gamma^2\theta^2}{1+\gamma^2\theta^2}\mathrm{K}_{1/3}^2(\xi)\right] \tag{2.27}$$

式 (2.27) 对振荡圆频率 ω 的所有依赖关系都以 (ω/ω_c) 的形式出现. 这说明该频谱以 ω_c 为标尺 “刻度”, 不同的频谱中, 与 ω_c 有同样比例关系的 ω 有相同的表现. ω_c 的物理意义是能量 “中分点”, 频谱中 ω 比它高、比它低的两部分的辐射能量相等.

有些学者更习惯于使用与 ω_c 对应的特征波长λ_c 或特征光子能量ε_c

$$\lambda_c = 2\pi\frac{c}{\omega_c} = \frac{4\pi}{3}\frac{\rho}{\gamma^3} = 5.59\frac{\rho}{E^3} = \frac{18.64}{BE^2} \tag{2.28}$$

$$\varepsilon_c = \frac{\text{h}}{2\pi}\omega_c = \frac{3\text{h}c}{4\pi}\frac{\gamma^3}{\rho} = \frac{12.4}{\lambda_c} = 2.218\frac{E^3}{\rho} = 0.665BE^2 \tag{2.29}$$

它们同样能标志同步辐射频谱的特征, 分别可用作度量波长 λ 和光子能量 ε 的标尺. 两式后半段的数值公式中, λ_c 的单位用 Å(10^{-10}m), ε_c 用 keV, 其他实用单位同前.

本节各公式中, 比例关系 $\dfrac{\omega}{\omega_c}$ 总可以等效地用 $\dfrac{\lambda_c}{\lambda}$ 或 $\dfrac{\varepsilon}{\varepsilon_c}$ 代替.

式 (2.27)(及式 (2.24)) 反映了同步辐射的偏振性. 该式的方括号中是两项之和, 分别代表两种偏振分量的强度. 这两种分量的电振动分别在 $\boldsymbol{u}_{//}$ 和 $\boldsymbol{u}_\perp$ 的方向, 前者平行于弯转轨道平面, 称为 σ 模; 后者差不多与轨道平面垂直 (图 2.1), 称为 π 模.

图 2.2[2,7] 显示两种偏振分量的归一化相对强度对 θ 角的依赖关系, 共选择 4 个典型的频率或光子能量绘出曲线. 当 $\theta = 0$(观察点在轨道平面上) 时, π 模分量皆为 0, σ 模分量则有极大值. π 模分量在某个 θ 角取极大值, 但始终比 σ 模小. ω 越高, ε 也越高, 该频谱成分对应的 θ 角有效范围越小, σ 模分量占的比例越大.

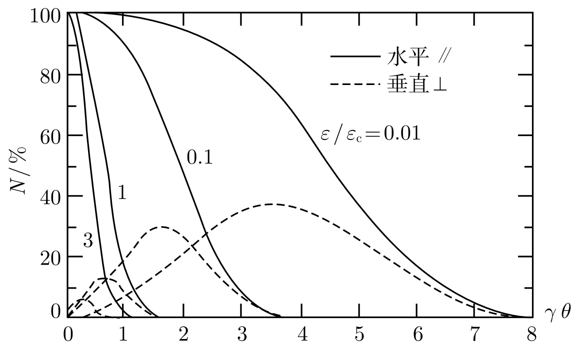


图 2.2　同步辐射频谱的偏振性和垂直角分布

根据式 (2.24), 两种偏振分量的振荡相位恰相差 π/2, 当 $\theta \neq 0$ 时, 同步辐射呈现椭圆偏振性: 电场向量以其末端沿正椭圆轨迹旋转的形式振荡, 椭圆长短轴之比等于图 2.2 中的两种分量强度之比的平方根; 对于轨道平面上方或下方的观察点, θ

的符号不同, 电场向量旋转方向相反. 在轨道平面上观察时, $\theta = 0$, 同步辐射表现为纯 σ 模的线偏振.

有些文献提供的频谱公式与式 (2.27) 等效但形式不同, 除了单位制以外, 差别还来自写在等号左边的微分式. 例如, 分母中的单位圆频率 $\mathrm{d}\omega$ 可以换成单位波长 $\mathrm{d}\lambda$, 或者单位带宽 $(\mathrm{d}\omega/\omega)$. 单位立体角 $\mathrm{d}\Omega$ 可以写成 $\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$, θ 是辐射的光线与轨道平面的夹角, 称为垂直角, 频谱对 θ 有很强的依赖性, 而且 θ 的有效取值范围有限, 可以对全部 θ 积分; 而对实用同步光源, 辐射在水平方向的延伸是由于电子的连续运动, $\mathrm{d}\varphi$ 可理解为轨道的单位水平转角, 频谱并不随 φ 变化, 辐射能量正比于 $\mathrm{d}\varphi$, 若对 φ 的全部合理值 (从 0 到 2π) 积分, 得到的是电子以半径 ρ 回旋一圈辐射的能量. 当分母有 $\mathrm{d}\varphi$ 时, 分子可从对辐射能量 U 的微分改写成对功率 P_e 的微分, 因为单位转角 $\mathrm{d}\varphi$ 对应的时间 Δt 可以由 $\mathrm{d}\varphi$ 确定.

利用物理量之间的关系, 可得到下列 “公式转换因子”：

$$\frac{\mathrm{d}^2 P_\mathrm{e}}{\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi} = \frac{c}{\rho}\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}\Omega} \tag{2.30}$$

$$\frac{1}{\mathrm{d}\lambda} = \frac{9}{8\pi}\frac{c}{\rho^2}\gamma^6\left(\frac{\omega}{\omega_\mathrm{c}}\right)^2\frac{1}{\mathrm{d}\omega} \tag{2.31}$$

$$\frac{1}{(\mathrm{d}\omega/\omega)} = \frac{3}{2}\frac{c}{\rho}\gamma^3\left(\frac{\omega}{\omega_\mathrm{c}}\right)\frac{1}{\mathrm{d}\omega} \tag{2.32}$$

很常见也很实用的一种频谱公式考虑的对象不是单个电子, 而是强度为 I 的束流在单位时间、单位带宽内的辐射; 对辐射强度的度量不是能量 U, 而是光子数 N_ph. 因为在一定的时间间隔 Δt 之内该束流可认为共有 $(I\Delta t)/e$ 个电子, 而由 ω 确定的频谱成分包含的光子数等于 $\Delta U/\varepsilon$, 为实现这种公式转换所需要的转换因子十分简单

$$\frac{\mathrm{d}^2 N_\mathrm{ph}}{\mathrm{d}t(\mathrm{d}\omega/\omega)} = \frac{2\pi}{he}I\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}\omega} = \frac{4\pi\varepsilon_0 c\alpha}{e^3}I\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}\omega} \tag{2.33}$$

式中, $\alpha \approx \dfrac{1}{137}$ 为无量纲的 “精细结构常数”.

于是, 不难将式 (2.27) 转换成以单位时间、单位带宽、单位立体角内辐射光子数计量的束流频谱公式. 例如, 利用同行学者为简化公式表述而引入的函数 H_2[7]

$$H_2(y) = y^2\mathrm{K}_{2/3}^2\left(\frac{y}{2}\right) \tag{2.34}$$

轨道平面上, 单个电子和整个束流的单位立体角频谱分别是

$$\left.\frac{\mathrm{d}^2 U}{\mathrm{d}\omega\mathrm{d}\Omega}\right|_{\theta=0} = \frac{3e^2}{16\pi^3\varepsilon_0 c}\gamma^2 H_2\left(\frac{\omega}{\omega_\mathrm{c}}\right) \tag{2.35}$$

$$\left.\frac{\mathrm{d}^4 N_{\mathrm{ph}}}{\mathrm{d}t(\mathrm{d}\omega/\omega)\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi}\right|_{\theta=0} = \frac{3\alpha}{4\pi^2 e} I\gamma^2 H_2\left(\frac{\omega}{\omega_{\mathrm{c}}}\right) = 1.327\times10^{13} IE^2 H_2\left(\frac{\omega}{\omega_{\mathrm{c}}}\right) \tag{2.36}$$

此时辐射只有 σ 模分量; 数值公式的单位是光子数/[s×0.1%带宽 ×mrad²(立体角)], I 和 E 的单位同前.

4. 同步辐射的垂直角分布

式 (2.27) 对垂直角 θ 的所有依赖关系都以 $\gamma\theta$ 的形式出现, 这说明 θ 的大小以电子相对质量的倒数 $1/\gamma$ 为标尺 "刻度", 所谓 θ 角的有效范围, 一般仅为 $1/\gamma$ 的几倍 (图 2.2). 对于实用的同步辐射源, 这样的角度很小.

为了描述同步辐射垂直角分布的这一特征, 定义半张角 $\theta_{1/2}$ 为

$$\theta_{1/2} = \frac{1}{\gamma} = \frac{0.511}{E} \tag{2.37}$$

数值公式中, $\theta_{1/2}$ 的单位用 mrad, 电子能量 E 仍用 GeV .

这一特征来自电子的高速运动和固定于电子的运动坐标系与实验室坐标系之间的变换. 假设电子发出的光线与电子前进方向的夹角为 θ, 它的值在上述两个坐标系中分别记为 θ_{mov} 和 θ_{lab}, 根据相对论的动量合成公式, 两者之间的角度换算关系是[2]

$$\tan\theta_{\mathrm{lab}} = \frac{\sin\theta_{\mathrm{mov}}}{\gamma(\beta+\cos\theta_{\mathrm{mov}})} \approx \frac{1}{\gamma}\tan\frac{\theta_{\mathrm{mov}}}{2} \quad (\beta\approx1) \tag{2.38}$$

式中, β 和 γ 都属于运动的电子. 此式反映了前述各式中的 θ (即 θ_{lab}, 此时约等于 $\tan\theta_{\mathrm{lab}}$) 与 $1/\gamma$ 的大致关系.

在与电子一起以速度 βc 移动的坐标系中, $\theta_{\mathrm{mov}} = \pi/2$ 代表与速度垂直的平面, 电磁辐射能量散布在立体的全空间内, 该平面两侧即电子向前、向后发出的辐射能量相等. 而根据式 (2.38), 该平面在实验室坐标系中变换成以电子为顶点、$\theta_{1/2}$ 为半顶角的圆锥面, 不仅原来 "向前方" 的所有光线都被压缩到该锥面以内, 而且动量合成使锥面内的辐射拥有更高的能量. 仅考虑电子在轨道上一点发出的辐射, 能量流高度集中于 $\theta\leqslant\theta_{1/2}$ 的窄细光锥内. 但对于实用的同步光源, 辐射能量在水平方向均匀分布, 光束的水平张角 $\Delta\varphi$ 实际上由光束线前端的光阑确定, $\theta_{1/2}$ 应理解为大致的垂直半张角.

式 (2.27) 可以对全频宽 (ω 从 0 到 ∞) 积分, 得到辐射能量对垂直角 θ 的分布

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{7e^2}{64\pi\varepsilon_0}\frac{\gamma^5}{\rho}\frac{1}{(1+\gamma^2\theta^2)^{5/2}}\left(1+\frac{5}{7}\frac{\gamma^2\theta^2}{1+\gamma^2\theta^2}\right) \tag{2.39}$$

右边括号中的两项仍分别对应于 σ 模和 π 模偏振分量.

将式 (2.39) 再对全部 θ 积分, 就得到与式 (2.14) 或式 (2.13) 等效的公式

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}\varphi}=\frac{e^2}{6\pi\varepsilon_0}\frac{\gamma^4}{\rho} \tag{2.40}$$

此式的积分计算过程表明, 对整个频谱, σ 模 (偏振方向与轨道平面平行的分量) 占辐射总能量的 7/8, 即 87.5%. 类似的积分还可以得到: $\theta\leqslant\theta_{1/2}$ 区间内的辐射能量占总能量的 85%, 其中 σ 模分量所占的比例上升为 91%.

5. 同步辐射的全垂直角频谱和光子通量

式 (2.27) 也可以对全部垂直角 θ 积分, 得到的是全垂直角的同步辐射频谱.

为了简化公式的表述和计算, 引入函数 G_1[7]

$$G_1(y)=y\int_y^\infty \mathrm{K}_{5/3}(y')\mathrm{d}y' \tag{2.41}$$

式中, $\mathrm{K}_{5/3}$ 也为第二类分数阶修正贝塞尔函数.

式 (2.27) 对全部垂直角的积分结果是单位水平角内的同步辐射频谱

$$\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}\omega\mathrm{d}\varphi}=\frac{\sqrt{3}e^2}{8\pi^2\varepsilon_0\mathrm{c}}\gamma\, G_1\left(\frac{\omega}{\omega_\mathrm{c}}\right) \tag{2.42}$$

函数 G_1 的数学性质之一是 $\int_0^\infty G_1(y)\mathrm{d}y=\frac{8\pi}{9\sqrt{3}}$, 所以, 若将式 (2.42) 对全频宽积分, 就再次得到式 (2.40).

式 (2.42) 的更常见的形式是以辐射光子数计量的束流频谱公式

$$N_\mathrm{Flux}=\frac{\mathrm{d}^3N_\mathrm{ph}}{\mathrm{d}t(\mathrm{d}\omega/\omega)\mathrm{d}\varphi}=\frac{\sqrt{3}\alpha}{2\pi e}I\gamma G_1\left(\frac{\omega}{\omega_\mathrm{c}}\right)=2.457\times10^{13}IEG_1\left(\frac{\omega}{\omega_\mathrm{c}}\right) \tag{2.43}$$

式中, 等号左边的 N_Flux 称为束流的光子通量, α 是精细结构常数; 数值公式部分, N_Flux 的单位是光子数/[s×0.1%带宽 ×mrad(水平角)], I 和 E 的单位同前.

图 2.3[7] 给出函数 $G_1(y)$ 和 $H_2(y)$ 在对数坐标下的曲线, 它们分别描述全垂直角的同步辐射频谱和轨道平面上的频谱随 $y=\varepsilon/\varepsilon_\mathrm{c}$(即 ω/ω_c) 的变化规律. 其最大值都在 $y=1$ 附近, 在高频段 (短波段) 随 y 增大而迅速跌落, 在低频段则随 y 减小而逐渐下降, G_1 的下降尤其缓慢.

G_1 曲线可视为同步辐射源光子通量的普适曲线, 只需根据 I 和 E 的具体数值上下平移, 根据 ω_c 或 ε_c 的值左右平移, 就能得到不同光源的 N_Flux 曲线. $y=1$ 是辐射功率的中分点, $0.1<y<5$ 范围内的功率约占总功率的 95%. 从光子通量的角度, 同步辐射源的可用频谱一般从 $5\omega_\mathrm{c}$ 向低频方向延伸到红外.

所以, 如第 1 章所述, 某台光源弯转磁铁同步辐射频谱曲线的特征可以用特征波长 λ_c 或特征光子能量 ε_c 标志, 所有频谱的共性则是广阔、连续、平滑 (没有特征峰).

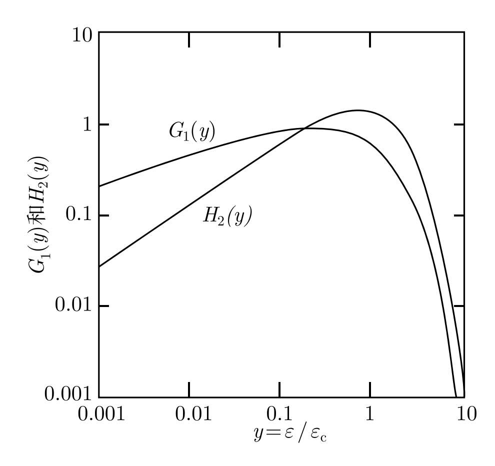


图 2.3　函数 $G_1(y)$ 和 $H_2(y)$ 的曲线

6. 弯转磁铁同步辐射的亮度

N_{Flux} 的重要性在于它与亮度的关系.

同步辐射源的亮度 B_r 是辐射能量集中程度的标志, 针对某特定频率的单色光计算, 是 ω 或 λ 的函数, 所以又称频谱亮度. $B_\text{r}(\omega)$ 可以有不同的定义方式, 采用最多的是光源点的六维相空间光子峰值密度, 其数值正比于受到极高的分辨率或其他严格限制后可能得到的最大光子数.

至此, 2.1.1 节所有包含 I 的公式并未考虑束流中粒子位置的空间分布和轨道的角度分散, 相当于忽略了束流发射度的效应. 计算亮度时必须考虑这一效应. 事实上, 束流的大量粒子的状态略有差异, 在相空间中占有一定的体积, 加速器物理工作者用相空间的密度分布函数和均方根偏差来描述粒子的这种不一致性.

为了计算亮度, 要考虑的粒子状态包括它相对于束流质心的横向位置和轨道偏角, 习惯上用参量 x, x', y 和 y' 分别代表水平位置、水平偏角、垂直位置和垂直偏角. 假设束流中共有 N_e 个粒子, w 是上述某个参量, 归一化密度函数 $\rho(w)$ 的定义是：在该参量等于 w, 宽为 $\text{d}w$ 的区间内的粒子数等于 $N_\text{e}\rho(w)\text{d}w$. $\rho(w)$ 和参量 w 的均方根偏差 σ_w 必定满足

$$\int_{-\infty}^{\infty}\rho(w)\text{d}w = 1, \quad \sigma_w^2 = \int_{-\infty}^{\infty}\rho(w)w^2\text{d}w \tag{2.44}$$

习惯上分别称 σ_x, $\sigma_{x'}$, σ_y 和 $\sigma_{y'}$ 为束流的宽度、水平发散角、高度和垂直发散角, 它们的计算公式及与束流发射度的关系请见 1.2.1 节.

在同步辐射源中, 束流的密度分布一般符合 “高斯分布”(Gaussian distribution). 所谓高斯分布, 指密度函数 $\rho(w)$ 的表达式为

$$\rho(w)\text{d}w = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_w}\exp\left(-\frac{w^2}{2\sigma_w^2}\right)\text{d}w \tag{2.45}$$

因此, 高斯分布的最大密度是

$$\rho(0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_w} \tag{2.46}$$

对于弯转磁铁产生的同步辐射的亮度, 横向位置 x 与 y 的不一致性一般称为光源面积的影响, 完全可以由 σ_x 和 σ_y 代表; 水平发散角的影响无须考虑; 光线的垂直偏角 Y' 是粒子的垂直轨道偏角 y' 与图 2.1 中光线相对于轨道的垂直角 θ 之和, 两者都具有某种分布, 必须综合考虑. 由图 2.2 可见, 在 $\theta = 0$ 附近, σ 模偏振分量的强度随 θ 的分布与高斯分布有些相似, 可以求出该分布的最大密度和 "等效均方根偏差"σ_θ 的近似值. 其关系是

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_\theta} = \left.\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}\omega\mathrm{d}\Omega}\right|_{\theta=0} \Big/ \frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}\omega\mathrm{d}\varphi} = \frac{\sqrt{3}}{2\pi}\gamma\frac{H_2(y)}{G_1(y)} \tag{2.47}$$

式中, $y = \omega/\omega_\mathrm{c}$, 所以 σ_θ 为频率的函数.

为了描述 σ_θ 与频率的关系, 文献 [7] 定义函数 $C(y)$ 为

$$C(y) = \frac{\pi}{\sqrt{3}}\frac{G_1(y)}{H_2(y)} = \frac{\pi}{\sqrt{3}}\frac{\displaystyle\int_y^\infty \mathrm{K}_{5/3}(y')\mathrm{d}y'}{y\mathrm{K}_{2/3}^2\left(\dfrac{y}{2}\right)} \tag{2.48}$$

然后, σ_θ 的计算公式是

$$\sigma_\theta = \frac{1}{\gamma}\sqrt{\frac{2}{\pi}}C(y) = 0.80\ \theta_{1/2}C\left(\frac{\omega}{\omega_\mathrm{c}}\right) = \frac{0.408}{E}C\left(\frac{\omega}{\omega_\mathrm{c}}\right) \tag{2.49}$$

数值公式中 σ_θ 的单位用 mrad, E 的单位用 GeV.

图 2.4[7] 是函数 $C(y)$ 在对数坐标下的曲线, 它反映 $\gamma\sigma_\theta$ 随 $y = \varepsilon/\varepsilon_\mathrm{c}$ 即 ω/ω_c 的变化规律, 包括当 y 远小于 1 和明显大于 1 时该曲线的极限斜率. 式 (2.49) 说明, 等效均方根偏差 σ_θ 的大小也用电子的 $1/\gamma$ 量度, 又取决于 ω 与 ω_c 的比. $C(y)$ 随 y 增大而单调下降, 下降越来越快, 说明 ω 越高, 波长越短, 辐射的垂直张角与

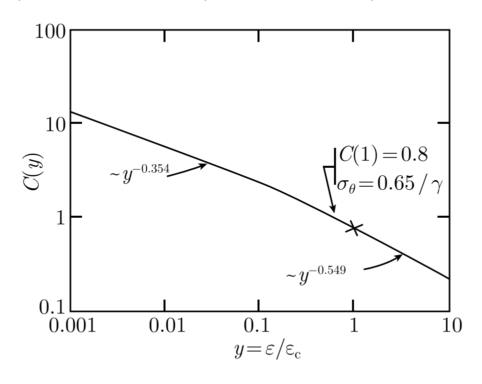


图 2.4　函数 $C(y)$ 的曲线

$\theta_{1/2}$ 的比越小. $\omega = \omega_{\mathrm{c}}$ 处, $C(1) \approx 0.8$, σ_θ 约占 $\theta_{1/2}$ 的 65%; y 的有效区间大致为从 10^{-4} 到 5, $C(y)$ 的值差不多从 20 下降到 0.2, 而 σ_θ 大约从 $\theta_{1/2}$ 的 16 倍减少到 16%.

图 2.4 可视为对同步辐射的垂直角分布的讨论的补充.

设束流整体的辐射垂直角 Y' 的均方根偏差为 $\sigma_{Y'}$, 则

$$\sigma_{Y'} = \sqrt{\sigma_{y'}^2 + \sigma_\theta^2} \tag{2.50}$$

式 (2.50) 综合反映电子的 y' 与光线的 θ 都在一定的宽度内分布, 可用于亮度计算. 式中的 $\sigma_{y'}$ 是光源位置的参数, 而 σ_θ 随 ω 变化. 对于短波辐射, $\sigma_{y'}$ 非常重要, 设法降低束流垂直发散角很有意义; 而对于长波段, 如红外线, σ_θ 很可能占统治地位.

光子数在相空间中的分布可以用多个归一化密度函数描写, 根据函数 $\rho(w)$ 的定义, 在参量 x, y, Y' 等于特定值的单位区间内的光子数是

$$\mathrm{d}^3 N_{\mathrm{Flux}}(\omega, x, y, Y') = N_{\mathrm{Flux}}(\omega)\rho(x)\rho(y)\rho(Y')\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}Y' \tag{2.51}$$

假定几种分布都是高斯分布, 根据式 (2.46), 光子的六维相空间峰值密度 $B_{\mathrm{r}}(\omega)$ 是

$$B_{\mathrm{r}}(\omega) = \left.\frac{\mathrm{d}^6 N_{\mathrm{ph}}}{\mathrm{d}t(\mathrm{d}\omega/\omega)\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\mathrm{d}Y'}\right|_{\max} = \left.\frac{\mathrm{d}^3 N_{\mathrm{Flux}}}{\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}Y'}\right|_{\max} = \frac{N_{\mathrm{Flux}}(\omega)}{(2\pi)^{3/2}\sigma_x\sigma_y\sigma_{Y'}} \tag{2.52}$$

其单位是光子数/[s×0.1%带宽 ×mm²(光源面积)×mrad²(立体角)].

前文已提及, 亮度的这种定义最常见. 光子通量 N_{Flux} 只与电子能量及束流强度有关, 与光源的聚焦性能无关; 亮度则取决于光源横向聚焦结构的设计. 低发射度光源的 σ_x, σ_y 和 $\sigma_{y'}$ 一般很小 (大致都正比于束流发射度的平方根), 所以亮度可以很高.

有的光源可能出于特殊的考虑, 如特别重视空间角度分辨率或聚焦光斑的尺度, 采用不同的方式定义亮度. 这些定义也是光子的某种相空间峰值密度, 如

$$\left.\frac{\mathrm{d}^4 N_{\mathrm{ph}}}{\mathrm{d}t(\mathrm{d}\omega/\omega)\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}Y'}\right|_{\max} = \left.\frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{Flux}}}{\mathrm{d}Y'}\right|_{\max} = \frac{N_{\mathrm{Flux}}(\omega)}{\sqrt{2\pi}\sigma_{Y'}} \tag{2.53}$$

其单位是光子数/[s×0.1%带宽 ×mrad²(立体角)];

$$\left.\frac{\mathrm{d}^5 N_{\mathrm{ph}}}{\mathrm{d}t(\mathrm{d}\omega/\omega)\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}x\mathrm{d}y}\right|_{\max} = \left.\frac{\mathrm{d}^2 N_{\mathrm{Flux}}}{\mathrm{d}x\mathrm{d}y}\right|_{\max} = \frac{N_{\mathrm{Flux}}(\omega)}{2\pi\sigma_x\sigma_y} \tag{2.54}$$

其单位是光子数/[s×0.1%带宽 ×mm²(光源面积)×mrad(水平角)].

式 (2.53) 和式 (2.54) 也来自式 (2.51), 只须先将 “用不到” 的参量遍及全数轴积分, 利用 $\rho(w)$ 的归一化性质将其消去, 再对剩余的参量求密度的最大值.

2.1.2 来自扭摆器的同步辐射谱

1.2.1 节已简略讨论平面型插入元件的特点及其对束流运动的影响, 本节将重述部分结论. 下面第一小节的内容适用于所有平面型插入元件, 然后再专注于扭摆器.

1. 平面型插入元件的共性和同步辐射的功率

所谓平面型插入元件, 指其中的束流质心轨道是类似三角函数的平面曲线, 以不大的振幅蜿蜒前进. 为叙述方便 (也与世界上现有的大多数插入元件一致), 假定该轨道平面是水平面.

建立 xyz 直角坐标系: z 轴指向束流前进方向, x 轴在水平面内指向环的外侧, y 轴垂直于水平面指向上方. $y=0$ 的平面是轨道平面, 磁场关于该平面对称.

这种插入元件必有上下相对的许多对磁极沿 z 轴周期性排列, 其主要参数是: 磁场周期长度 λ_{ID}, 周期数 N_{ID}, 峰值磁场强度 $\hat{B}$. 轨道平面中的磁场是

$$B_{y0}(z)=\hat{B}\cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_{\mathrm{ID}}}z\right) \tag{2.55}$$

式中, B_y 的下标 0 表示在 $y=0$ 平面取值.

为了描述辐射的特征, 用下面的公式定义无量纲数 K 为 "插入元件参数":

$$K=\frac{e}{2\pi m_{\mathrm{e}}c}\hat{B}\lambda_{\mathrm{ID}}=0.934\hat{B}\lambda_{\mathrm{ID}} \tag{2.56}$$

数值公式中, $\hat{B}$ 的单位用 T, λ_{ID} 用 cm.

在式 (2.55) 描述的磁场作用下, 左右扭摆的束流质心轨道可写成

$$x_{\mathrm{c}}(z)=x_0+\frac{K}{2\pi\gamma}\lambda_{\mathrm{ID}}\cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_{\mathrm{ID}}}z\right),\quad x_{\mathrm{c}}'=-\frac{K}{\gamma}\sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_{\mathrm{ID}}}z\right) \tag{2.57}$$

图 2.5 是平面型插入元件中束流轨道和磁场曲线的示意图, x_{M} 和 x_{M}' 分别代表 x_{c} 和 x_{c}' 的振幅.

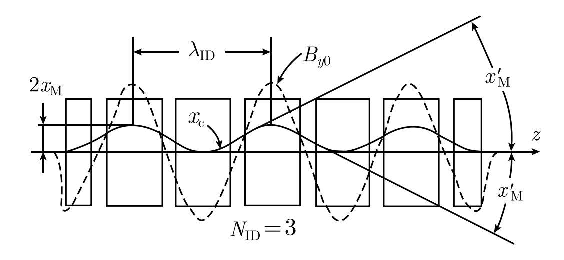


图 2.5 平面型插入元件中 x_{c} 和 B_{y0} 曲线示意图

x_{c}' 是束流扭摆轨迹相对于 z 轴的摆动角. 所以, K 是轨迹最大摆动角与电子在轨道上某一点发出的同步辐射光锥半顶角 $\theta_{1/2}$ 的比值, 它的大小决定电子在

不同位置发出的光是否相互重叠, 是否发生干涉现象.

插入元件的总长度 $L_{\mathrm{ID}} = N_{\mathrm{ID}}\lambda_{\mathrm{ID}}$, 必定共有上下 $2N_{\mathrm{ID}}+1$ 对磁极, 最外侧两对是半磁极. 各磁极中心位置的 z 坐标使上述各式中三角函数的宗量等于 $n\pi$, 磁场最强, 而轨迹摆动角为 0, 发出的辐射都指向正前方.

单个电子的同步辐射功率仍符合式 (2.13), 它穿过插入元件而辐射的能量 U_{ID} 是

$$U_{\mathrm{ID}} = \frac{e^2}{6\pi\varepsilon_0}\gamma^4 \int \frac{\mathrm{d}z}{\rho^2} \tag{2.58}$$

积分贯穿该插入元件. 此式中的 $1/\rho$ 与 B_{y0} 成正比, 随 z 起伏变化.

束流穿过插入元件的同步辐射功率P_{ID} 是

$$P_{\mathrm{ID}} = IU_{\mathrm{ID}}/e = 1.265IE^2\langle B_{y0}^2\rangle L_{\mathrm{ID}} = 0.633IE^2\hat{B}^2 L_{\mathrm{ID}} \tag{2.59}$$

数值公式中 P_{ID} 的单位用 kW, 其他实用单位同前; 符号 $\langle\rangle$ 表示对全长度平均, 该写法与磁场分布无关, 更具有一般性; 后面的写法则基于式 (2.55), 即 B_{y0} 是三角函数.

式 (2.55) 到式 (2.59) 皆既适用于扭摆器, 也适用于波荡器.

2. 扭摆器同步辐射的特点

扭摆器是参数 $K \geqslant 10$ 的插入元件.

参数 K 很大, 意味着 $\hat{B}$ 和 λ_{ID} 都较大, 轨道扭摆幅度大, 摆动角远大于 $\theta_{1/2}$, 电子沿扭摆器全程发出的光扇形散开, 基本上不发生光与光的干涉, 只有功率的非相干性叠加. 辐射仍有连续、平滑的频谱, 与弯转磁铁产生的频谱类似, 但因为磁场一般较强, 往往有较高的特征光子能量, 较强的辐射功率, 光子通量与有效磁极对数成正比.

所谓有效磁极对数, 对于大多数多周期扭摆器, 可视为等于 $2N_{\mathrm{ID}}$; 有些扭摆器两侧的半磁极的磁场明显弱于正常磁极, 则应该用 $2N_{\mathrm{ID}}-1$. 例如, 有种单周期的强磁场 (可能采用超导磁体) 扭摆器, 共 3 个磁极, 常用于电子能量较低的光源, 目的是产生能量较高的光子, 称为 “波长移动器”(wavelength shifter), 一般只有中间磁极有足够强的磁场, 两端的磁场较弱, 其有效磁极对数仅为 1.

扭摆器光束的水平张角等于 $2K/\gamma$, 一般较大, 可以分成几束, 供几个实验站同时使用. 各光束与 z 轴有不同的水平夹角 θ, 对应于不同的发光位置和不同的磁场强度 $B(\theta)$, 所以性能也不同. 因为光束方向与束流轨道相切, $\theta = x_c'$, 容易得到

$$B(\theta) = \hat{B}\sqrt{1-\left(\frac{\gamma}{K}\theta\right)^2} \tag{2.60}$$

请读者注意, 本节讨论扭摆器时用 θ 代表光束与 z 轴的水平夹角, 并不是前文弯转

磁铁辐射的垂直偏角. 显然, $\theta=0$ 时, 沿 z 轴向前的光束对应于最强的磁场 $\hat{B}$. 一般取最大可用 θ 角为 K/γ 的 $\sqrt{2}/2$, 对应的 $B(\theta)$ 也是 $\hat{B}$ 的 $\sqrt{2}/2$, 即大约 70.7 %.

多周期扭摆器辐射的偏振性别具特色. 当观察点在轨道平面上时, 仍然不存在 π 模偏振分量, 同步辐射是纯粹的线偏振; 与弯转磁铁辐射不同的是, 即使观察点偏离轨道平面, 因为相邻磁极的椭圆偏振旋转方向相反, π 模分量差不多抵消, 整个扭摆器的同步辐射表现为偏振度很高的部分线偏振, 偏振方向仍与轨道平面平行.

3. 扭摆器同步辐射谱的若干数值公式

以下公式中各物理量的实用单位与弯转磁铁辐射相应的公式相同, 因子 $2N_{\mathrm{ID}}$ 应理解为刚才讨论的有效磁极对数.

同步辐射的特征光子能量是光束水平角 θ 的函数

$$\varepsilon_{\mathrm{c}}=0.665B(\theta)E^{2} \tag{2.61}$$

特征波长 λ_{c} 和特征圆频率 ω_{c} 与 ε_{c} 有确定的对应关系, 有关公式从略.

光阑水平开口为 $\Delta\varphi$ 的光束线接受的同步辐射功率也是 θ 的函数

$$P_{\mathrm{SR}\varphi}=2N_{\mathrm{ID}}\times 4.22IE^{3}B(\theta)\Delta\varphi \tag{2.62}$$

轨道平面上, 束流的单位立体角频谱是

$$\frac{\mathrm{d}^{3}N_{\mathrm{ph}}}{\mathrm{d}t(\mathrm{d}\omega/\omega)\mathrm{d}\Omega}=2N_{\mathrm{ID}}\times 1.327\times 10^{13}IE^{2}H_{2}\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\mathrm{c}}}\right) \tag{2.63}$$

束流的单位水平角光子通量是

$$N_{\mathrm{Flux}}=\frac{\mathrm{d}^{3}N_{\mathrm{ph}}}{\mathrm{d}t(\mathrm{d}\omega/\omega)\mathrm{d}\varphi}=2N_{\mathrm{ID}}\times 2.457\times 10^{13}IEG_{1}\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\mathrm{c}}}\right) \tag{2.64}$$

因此, 如果已经绘出该光源的弯转磁铁辐射在对数坐标下的 N_{Flux} 曲线, 只须向上平移 $2N_{\mathrm{ID}}$ 倍, 根据 ε_{c} 的值 (与 θ 有关) 左右平移, 就能得到扭摆器光束的 N_{Flux} 曲线. 波长移动器只有一对有效磁极, 所以只需要根据 ε_{c} 的值 (一般应该向高能方向) 平移, 这就是它得名的原因. 式 (2.63) 描述的频谱曲线可照此办理.

亮度 $B_{\mathrm{r}}(\omega)$ 可近似地用式 (2.52) 估算. 除了 N_{Flux} 增大之外, 扭摆器所在位置 (一般指它的中点) 的 σ_x, σ_y 和 $\sigma_{y'}$ 越小, 辐射的亮度越高. 更准确的计算必须考虑 “景深效应”, 分别针对与扭摆器中点相隔一定距离的各个磁极下的光源点, 推算束流参数对 “视在束流尺寸” 的贡献[5], 涉及的方法和公式比较复杂, 本文不作详细介绍.

2.1.3　来自波荡器的同步辐射谱

波荡器是参数 K 比较小, 周期数足够多的插入元件.

波荡器的特点恰与扭摆器形成对比：磁场强度较低, λ_{ID} 较小, 所以轨道扭摆

幅度小, 全光束张角与单电子辐射天然张角接近, 所有辐射光锥充分地相互重叠, 由于磁场的周期性而产生强烈的干涉, 只有满足条件的特定波长的光才被加强, 其他波长的光则基本上消失. 因此, 总功率虽然并不很高, 但是都集中在几条谱线附近, 形成窄而很强的峰, 有相当高的光子相空间密度. 波荡器辐射是亮度很高的准单色光.

严格的数学意义上, 辐射能量流在空间充分重叠的条件是 $K \leqslant \pi$. 但在实践中, 一般认为 $K \leqslant 4$ 的插入元件可以称为波荡器.

1. 波荡器的辐射波长

图 2.6 说明什么波长的光将因干涉而加强.

图中绘出了扭摆前进的束流质心轨道. 有电子在 A 点发出与 z 轴交角为 θ 的辐射, 隔一个周期 λ_{ID} 后在 B 点发出同方向的辐射. B_1 点是 B 点向光的前进方向的投影, B 点发光时, A 点发的光已经走到 A_1 点. B_1 到 A_1 的距离 ΔS 就是两道光的波面之间的光程差.

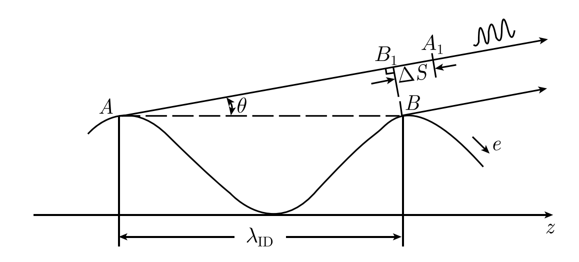


图 2.6　干涉使光加强的条件

当 ΔS 等于某波长 λ 的整数倍时, 该波长的光因干涉而成倍增强.

经计算, 波荡器辐射的第 n 次谐波的波长 λ_n 应满足的条件是

$$\lambda_n = \frac{\Delta S}{n} = \frac{\lambda_{\mathrm{ID}}}{2n\gamma^2}\left(1 + \frac{K^2}{2} + \gamma^2\theta^2\right) \tag{2.65}$$

式中, γ 仍为电子相对质量; θ 为光线与波荡器中心轴线的夹角. $n = 1$ 时称为基波, λ_1 是基波的波长. $\theta = 0$ 附近的辐射指向正前方, 称为 “中心光锥”(central cone). 式 (2.65) 包含三项, 第一项来自多普勒效应, 即电子速度 βc 与光速的差; 第二项来自电子的弯曲轨道长于光的直线路径, 所以随 K 增加而加大; 第三项来自 $AB_1 \leqslant \lambda_{\mathrm{ID}}$, 可称为余弦效应, 正比于 θ^2. 中心光锥只有前两项.

中心光锥的特点之一是只含有 n 是奇数的奇次谐波, 没有偶次谐波. 原因是: 相邻两磁极中点发出的辐射都指向正前方, 两种光的光程差恰是 ΔS 的一半, 但是两处束流轨道弯转方向相反, 两种光的初相位之差等于 π, 所以, 两种光的奇次谐波相互增强, 偶次谐波相互抵消. 偶次谐波只存在于偏离轴线的辐射中.

以下给出波荡器中心光锥各谱线的波长与光子能量的数值公式：

$$\lambda_1 = 13.056\left(1+\frac{K^2}{2}\right)\frac{\lambda_{\mathrm{ID}}}{E^2}, \quad \lambda_n = \frac{\lambda_1}{n} \tag{2.66}$$

$$\varepsilon_1 = 0.950\frac{E^2}{(1+K^2/2)\lambda_{\mathrm{ID}}}, \quad \varepsilon_n = n\varepsilon_1 \tag{2.67}$$

式中, 各实用单位同前, 如 λ_{ID} 用 cm , λ_n 用 Å, ε_n 用 keV.

与它们对应的圆频率主要用于公式推导, 相关的公式是

$$\omega_1 = 2\pi\frac{c}{\lambda_1} = \frac{2\pi}{h}\varepsilon_1, \quad \omega_n = n\omega_1 \tag{2.68}$$

2. 波荡器中心光锥的单位立体角辐射频谱

波荡器辐射的频谱与角分布的推导过程原则上与弯转磁铁辐射的处理类似, 要通过建立坐标系、傅里叶变换和积分运算得到适用于一般情况的公式, 最终的表达式很复杂. 有兴趣的读者可参阅文献 [8] 的 11.3 节.

波荡器辐射总张角小, 一般同一时间内只向一个实验站供光, 绝大多数实验站利用的是辐射功率最强的中心光锥. 因此, 以下大部分讨论仅针对 $\theta \approx 0$ 的情况.

中心光锥内的辐射只有基波和奇次谐波. 偏振性方面, 因为观察点位于轨道平面上, 不存在 π 模, 该光锥内只有偏振方向与轨道平面平行的 σ 模分量.

在第 n 次谐波的谱线附近, 波荡器中心光锥的单个电子单位立体角辐射频谱是

$$\left.\left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}\omega\mathrm{d}\Omega}\right)_n\right|_{\theta=0} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 c}N_{\mathrm{ID}}^2\gamma^2F_n(K)\ T\left(\pi N_{\mathrm{ID}}\frac{\Delta\omega}{\omega_1}\right) \tag{2.69}$$

式中, n 为奇数, 理论上不限制其大小, 而

$$F_n(K) = \frac{n^2K^2}{(1+K^2/2)^2}\left[\mathrm{J}_{\frac{n-1}{2}}\left(\frac{nK^2}{4(1+K^2/2)}\right) - \mathrm{J}_{\frac{n+1}{2}}\left(\frac{nK^2}{4(1+K^2/2)}\right)\right]^2 \tag{2.70}$$

$$T(\zeta) = \left(\frac{\sin\zeta}{\zeta}\right)^2, \quad \Delta\omega = \omega - \omega_n \tag{2.71}$$

频谱强度正比于 N_{ID}^2, 突出地显示来自不同磁极的辐射的叠加是相干性的. 由于干涉同时造成谱线的峰收窄, 这意味着辐射功率在频域的集中, 而不是功率的增加.

图 2.7[7] 和图 2.8[5] 分别是函数 $F_n(K)$ 和 $T(\zeta)$ 的曲线, $F_n(K)$ 依赖于谐波数 n. $F_n(K)$ 式中的两个 J 是贝塞尔函数, 包含它们的方括号被有些学者简写为 [J, J].

$T(\zeta)$ 称为干涉函数, 常见于对干涉现象的研究. $T(0)=1$ 和积分 $\int_{-\infty}^{\infty} T(\zeta)\mathrm{d}\zeta = \pi$ 是其最重要的数学性质. 图2.8绘出的是每条谱线的峰的形状, 其宽度对应的 $\Delta\zeta = \pi$.

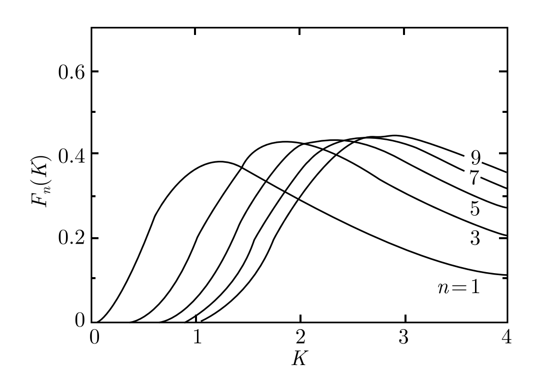


图 2.7　函数 $F_n(K)$ 的曲线, $n = 1 \sim 9$(奇数), $0 \leqslant K \leqslant 4$

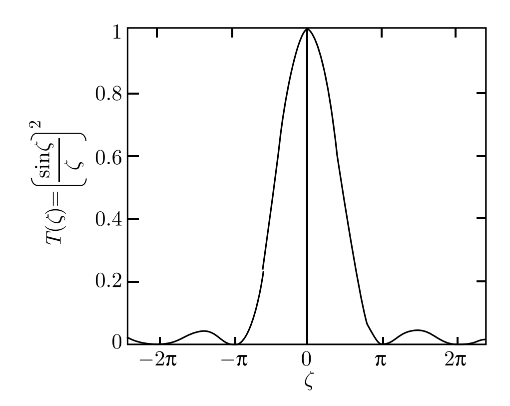


图 2.8　函数 $T(\zeta)$ 的曲线

根据式 (2.69), 各条谱线的带宽是

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_n} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda_n} = \frac{\omega_1}{\omega_n N_{\rm ID}} = \frac{1}{nN_{\rm ID}} \tag{2.72}$$

所以, 带宽的理论值反比于 $N_{\rm ID}$ 和 n.

实践中, 两个因素可能使干涉不够充分, 带宽增大, 辐射品质变坏. 其一是磁场质量, 尤其是磁场的周期性, 假如电子每走一周期所用时间不完全相等, 所谓 “相位误差” 过大, 谐振峰必然展宽. 其二是束流品质, 主要是轨道发散角 $\sigma_{x'}$ 和 $\sigma_{y'}$, 假如发散角过大, 电子轨迹的平行度差, 光的干涉不会充分. 正是由于这一原因, 以多使用波荡器为目标的光源必须有足够小的束流发射度.

将式 (2.69) 对跨越谱线的足够频宽积分, 可得到该谱线的辐射能量密度[5]

$$\left(\frac{{\rm d}U}{{\rm d}\Omega}\right)_n\bigg|_{\theta=0} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 c}N_{\rm ID}\gamma^2\omega_1 F_n(K) = N_{\rm ID}\frac{e^2}{\varepsilon_0}\frac{\gamma^4}{\lambda_{\rm ID}}\frac{F_n(K)}{1+K^2/2} \tag{2.73}$$

利用式 (2.33) 的公式转换因子, 容易得到整个束流的单位立体角频谱

$$\left(\frac{\mathrm{d}^3 N_{\mathrm{ph}}}{\mathrm{d}t(\mathrm{d}\omega/\omega)\mathrm{d}\Omega}\right)_n\bigg|_{\theta=0}=\frac{\alpha}{e}N_{\mathrm{ID}}^2 I\gamma^2 F_n(K)\;T\left(\pi N_{\mathrm{ID}}\frac{\Delta\omega}{\omega_1}\right) \tag{2.74}$$

波荡器中心光锥束流频谱第 n 次谐波的峰值是

$$\left(\frac{\mathrm{d}^3 N_{\mathrm{ph}}}{\mathrm{d}t(\mathrm{d}\omega/\omega)\mathrm{d}\Omega}\right)_n\bigg|_{\substack{\theta=0\\ \Delta\omega=0}}=\frac{\alpha}{e}N_{\mathrm{ID}}^2 I\gamma^2 F_n(K)=1.744\times10^{14}N_{\mathrm{ID}}^2 IE^2 F_n(K) \tag{2.75}$$

数值公式的单位是光子数/[s×0.1%带宽 ×mrad²(立体角)], 其他单位同前.

3. 波荡器中心光锥的全立体角频谱和光子通量

前文并未给出波荡器辐射的角分布, 无法进行对立体角的积分, 只能依照文献 [5]~[7], 直接给出结果.

以下各公式都只适用于中心光锥频谱的第 n 次谐波的峰值.

单个电子的全立体角频谱包含下列 $n=1,3,5,7,\cdots$ 的谱线

$$\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}\omega}\right)_n\bigg|_{\omega=\omega_n}=\frac{e^2}{4\varepsilon_0 c}N_{\mathrm{ID}}Q_n(K) \tag{2.76}$$

式中

$$Q_n(K)=\frac{1}{n}\left(1+\frac{K^2}{2}\right)F_n(K)=\frac{nK^2}{1+K^2/2}[\mathrm{J},\mathrm{J}]^2 \tag{2.77}$$

简写符号 [J, J] 的含义见式 (2.70) 及随后的说明.

参数 K 的函数 $Q_n(K)$ 依赖于谐波数 n. 图 2.9[7] 显示基波和 $n=3,5,7,9$ 等几个谐波的 $Q_n(K)$ 曲线, K 值从 0 到 4, K 很小时, 高次谐波消失.

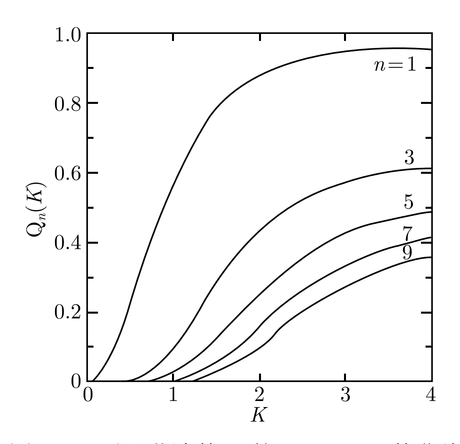


图 2.9　不同谐波数 n 的 $Q_n(K)$ 函数曲线

虽然没有通过计算得到式 (2.76), 但该式与 $\theta=0$ 的频谱的关系可以用一种合理的方法估算. 式 (2.69) 的峰值乘以带宽 $\Delta\omega=\omega_1/N_{\mathrm{ID}}$ 就等于该式对频率的积分,

假如得到中心光锥的有效立体角 $\Delta\Omega$, 该峰值与 $\Delta\Omega$ 的乘积也可以代表对全立体角的积分.

设角度 θ_{lim} 满足关系

$$\gamma^2\theta_{\mathrm{lim}}^2 = \frac{1}{nN_{\mathrm{ID}}}\left(1+\frac{K^2}{2}\right) \tag{2.78}$$

根据式 (2.65), 如果观察方向与 z 轴的夹角为 θ_{lim}, 该方向的 λ_n 比 $\theta=0$ 方向的 λ_n 大, 两者的相对差恰等于 $\theta=0$ 方向的频谱带宽. 换言之, $\Delta\omega=0$ 时的角度差 θ_{lim} 与 $\theta=0$ 时的频率差 $\Delta\omega=\omega_n/(nN_{\mathrm{ID}})$ 大致等效. 将 θ_{lim} 视为 "角半径", 可以估算 $\Delta\Omega$ 的大小

$$\Delta\Omega = \pi\theta_{\mathrm{lim}}^2 = \frac{\pi}{nN_{\mathrm{ID}}\gamma^2}\left(1+\frac{K^2}{2}\right) \tag{2.79}$$

将式 (2.69) 的峰值与 $\Delta\Omega$ 相乘, 得到的正是式 (2.76).

中心光锥的立体角分布接近旋转对称, 在水平与垂直两个方向都近似于高斯分布, 光线相对波荡器中轴线的角度均方根偏差可称为光束的发散角 $\sigma_{r'}$.

根据高斯分布的角分布最大密度与均方根偏差的关系, 与式 (2.47) 的做法类似, 但综合考虑水平与垂直两个方向, 可知式 (2.79) 给出的 $\Delta\Omega=2\pi\sigma_{r'}^2$, 所以

$$\sigma_{r'} = \frac{1}{\gamma}\sqrt{\frac{1}{2nN_{\mathrm{ID}}}\left(1+\frac{K^2}{2}\right)} = \sqrt{\frac{\lambda_n}{L_{\mathrm{ID}}}} \tag{2.80}$$

发散角 $\sigma_{r'}$ 描述中心光锥中光线方向的不一致性或不确定性, 它也与 $1/\gamma$ 成正比, 与波长 λ_n 和波荡器总长度 L_{ID} 有简明的关系. λ_n 越短, L_{ID} 越长, 这种不确定性越小.

对于整个中心光锥的第 n 次谐波, 全束流的峰值光子通量是

$$N_{\mathrm{Flux}} = \left(\frac{\mathrm{d}^2N_{\mathrm{ph}}}{\mathrm{d}t(\mathrm{d}\omega/\omega)}\right)_n\Bigg|_{\omega=\omega_n} = \frac{\pi\alpha}{e}N_{\mathrm{ID}}IQ_n(K) = 1.431\times10^{14}N_{\mathrm{ID}}IQ_n(K) \tag{2.81}$$

波荡器光子通量的实用单位是光子数/(s×0.1%带宽), I 的单位是 A.

4. 波荡器辐射的亮度

波荡器辐射亮度计算的原则与弯转磁铁辐射亮度相同. 不同的是: 波荡器中心光锥近似为旋转对称的光束是由干涉形成的, 不能简单地认为发自轨道上的某一点; 光束中不仅光子的方向角 r' 有一定的分布范围, 径向位置 r 也不完全确定. 这两个因素必须与束流中粒子的 4 种横向分布综合考虑.

光束发散角 $\sigma_{r'}$ 的表达式已由式 (2.80) 给出. 光子位置的均方根偏差可称为光束半径, 它与波长 λ_n 和波荡器长度 L_{ID} 的关系也很简明, 即

$$\sigma_r = \frac{1}{4\pi}\sqrt{\lambda_n L_{\mathrm{ID}}} \tag{2.82}$$

λ_n 越短, 光子位置的不确定性越小; 但是 L_{ID} 越长, 这种不确定性越大.

与弯转磁铁辐射计算垂直角均方根偏差的情况类似, 以 u 代表 x 或 y, σ_u 和 $\sigma_{u'}$ 分别是波荡器中点所在地 u 方向电子束的宽度和发散角, 则束流整体发出的光束 u 方向横向位置和角度的均方根偏差分别是

$$\sigma_{\mathrm{T}u} = \sqrt{\sigma_u^2 + \sigma_r^2} \tag{2.83}$$

$$\sigma_{\mathrm{T}u'} = \sqrt{\sigma_{u'}^2 + \sigma_{r'}^2} \tag{2.84}$$

根据亮度的定义和式 (2.46), 对于中心光锥的第 n 次谐波, 波荡器辐射的亮度是

$$B_{\mathrm{r}}(n) = \left.\frac{\mathrm{d}^4 N_{\mathrm{Flux}}}{\mathrm{dT}x\mathrm{dT}y\mathrm{dT}x'\mathrm{dT}y'}\right|_{\max} = \frac{N_{\mathrm{Flux}}(n)}{4\pi^2\,\sigma_{\mathrm{T}x}\sigma_{\mathrm{T}y}\sigma_{\mathrm{T}x'}\sigma_{\mathrm{T}y'}} \tag{2.85}$$

其单位是光子数/[s×0.1%带宽 ×mm²(面积)×mrad²(立体角)].

波荡器辐射的亮度很高, 可能比弯转磁铁辐射高三到五个数量级.

也可以用不同的方式定义波荡器辐射的亮度, 如只考虑立体角分布或者只考虑光源的等效面积. 相应的公式不难用类似的方法得到, 不必罗列.

本文的亮度计算方法与文献 [6]、[7] 一致, 世界上各大实验室采用的波荡器辐射亮度公式可能略有不同. 分歧之一来自用波荡器中点的 σ_x 和 σ_y 代表束流尺寸, 当波荡器较长时会引入误差, 所以在 $\sigma_{\mathrm{T}u}$ 的计算公式中加上与 L_{ID}^2 成比例的修正项. 这些公式及修正项形形色色, 其实大同小异, 用于实际光源时计算结果的差别并不大.

请注意上述 "光束尺寸"σ_r 与 $\sigma_{r'}$ 的乘积 $\varepsilon_{\mathrm{ph}}$ 及它与光的波长的简单关系

$$\varepsilon_{\mathrm{ph}} = \sigma_r\sigma_{r'} = \frac{\lambda_n}{4\pi} \tag{2.86}$$

这一关系具有一般性. $\varepsilon_{\mathrm{ph}}$ 可称为光子的 "固有发射度", 光束半径与发散角的乘积在任何情况下不可能小于 $\varepsilon_{\mathrm{ph}}$, 这是光子位置的不确定性、方向的不确定性和波长之间的关系, 可以换算成位置不确定性和动量不确定性的关系, 与量子力学的 "测不准关系" 相符. 这一关系也可以解释光的衍射现象及光的波长在衍射中的作用. 事实上, 式 (2.82) 和式 (2.80) 是波长一定、发光位置沿轴向延伸有限长度时发出的光束的普遍性质.

当束流发射度明显大于 $\varepsilon_{\mathrm{ph}}$ 时, 设法降低同步光源的束流发射度, 使束流的 σ_x, $\sigma_{x'}$, σ_y 和 $\sigma_{y'}$ 同时减小, 能有效地提高波荡器辐射的亮度. 加速器物理学者在这方面的长期工作成绩卓著. 沿着这个方向前进, 一旦光源的束流发射度已经接近或小于 $\varepsilon_{\mathrm{ph}}$, 由式 (2.83) 和式 (2.84) 可见, 继续降低发射度将失去原有的意义. 这称为束

流发射度达到了 “衍射极限”. 这样的光源将提供的同步辐射不仅亮度高到极致, 而且有充分的横向空间相干性, 已成为一批学者多年来追求的目标.

波荡器辐射的角分布与偏振性的细节很复杂, 本章一直未予讨论. 图 2.10 是文献 [8] 用计算机绘制的平面型波荡器辐射的角分布, 可以为读者提供大致的印象. 从上到下, 依次为该辐射的基波、第 2 次谐波和第 3 次谐波; 左右两列则分别绘出两种偏振分量 σ 模和 π 模.

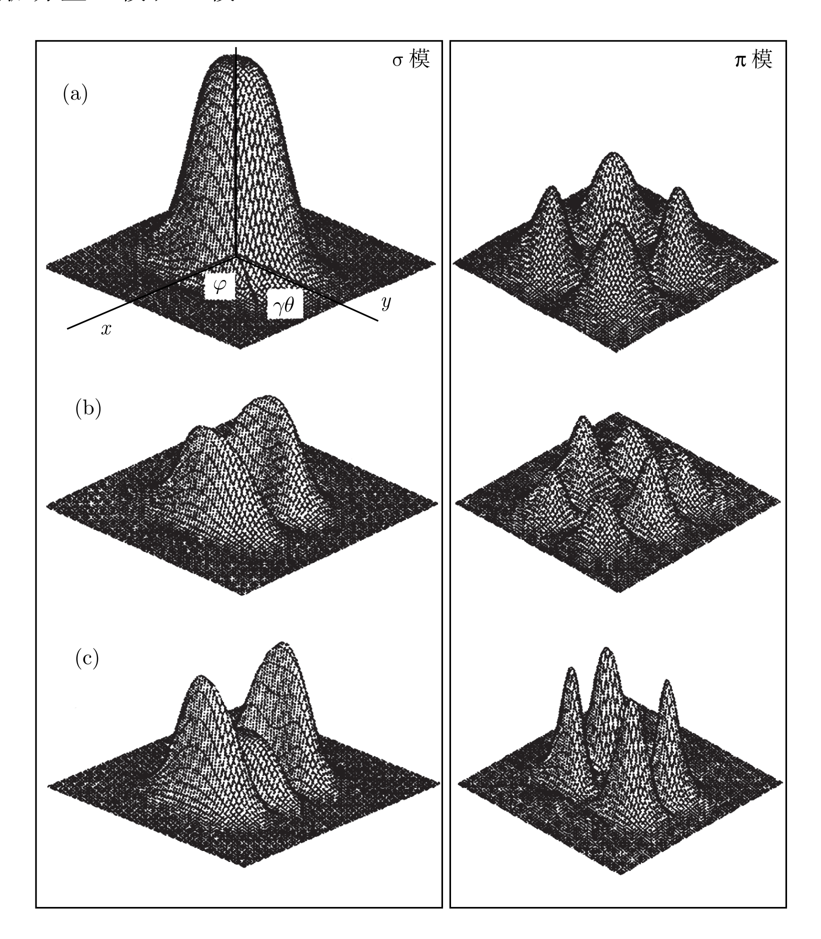


图 2.10　平面型波荡器辐射, 前三个谐波的角分布

图 2.10 左上图即基波的 σ 模有很强的中心光锥, 全频谱的中心光锥的图像与该图相似. σ 模的谐波在 x 不等于 0 的位置 (z 轴的左右两侧) 有较强的峰, 偶次谐波没有中心光锥. 中心轴附近, 更确切地说 $y = 0$ 的轨道平面上, 不存在 π 模偏振.

另一个尚未讨论的话题是介于扭摆器和波荡器之间, 即 $4 < K < 10$ 的插入元件.

这种插入元件的频谱处于非彼非此、亦彼亦此的过渡态. 请设想 $K = 10$ 的扭摆器, 假设其磁场可以持续减弱, 使 K 值减小而转变为波荡器. 刚开始减小时, 原来的连续平滑谱上先出现波长间距相等的 “毛刺”, 逐渐成长为特征峰, 连续谱逐渐降为 “噪声”; K 值越来越小, 各谐振波长更加突出, 谱线的位置 (由于弯曲轨道变短而) 向高能方向移动, 辐射的总功率却在减小, 主要表现为连续谱的萎缩; K 小于 4 时, 连续谱噪声已经很低但 (由于谐振波长与角度有关而) 始终存在, K 继续减小将使基波占的比例越来越大, 高次谐波减弱并从高到低逐一消失. 国外曾有人称过渡态插入元件为 wundulator, 未见中译.

5. 关于其他类型的波荡器辐射

以对非平面型波荡器的简短讨论结束本小节.

首先, 简单介绍相关研究较早也较多、理论上很有意义的螺旋型 (helical) 波荡器[5]. 它的磁场强度向量 $\boldsymbol{B}$ 垂直于 z 轴而绕 z 轴螺旋形旋转前进, 所以 B_x 和 B_y 随 z 坐标的变化都是三角函数, 二者之间的相位相差 $\pi/2$, 总磁场强度 B 是常数. 进入这种磁场的电子束也沿着螺旋轨道边转边走, 其速度的纵向和横向分量都是常数.

螺旋型插入元件的主要参数包括磁场周期长度 λ_{ID}, 周期数 N_{ID} 和不变的磁场强度 B. 它的插入元件参数 K 也用式 (2.56) 计算, 式中的 $\hat{B}$ 用 B 代替. 同样, 只有当 $K \leqslant \pi$ 时辐射才会发生充分的干涉, 才称为波荡器.

束流螺旋形轨道的半径为 $K\lambda_{\mathrm{ID}}/(2\pi\gamma)$, 螺距为 λ_{ID}, 电子横向归一化速度 $\beta_\perp = K/\gamma$. 在以电子纵向速度移动的坐标系中, 电子作匀速圆周运动, 所以辐射的频谱简单. 理想的螺旋型波荡器辐射只有基波, 没有高次谐波, 偏振性则是 100%的圆偏振.

螺旋型波荡器基波的波长应满足的条件是

$$\lambda_1 = \frac{\lambda_{\mathrm{ID}}}{2\gamma^2}(1 + K^2 + \gamma^2\theta^2) \tag{2.87}$$

式中, θ 仍为光线与波荡器中心轴线的夹角.

$\theta = 0$ 附近仍称为中心光锥. 此时 λ_1, ε_1 和 ω_1 的计算公式从略.

在基波的谱线附近, 螺旋型波荡器中心光锥的单个电子单位立体角辐射频谱是

$$\left.\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}\omega\mathrm{d}\Omega}\right|_{\theta=0} = \frac{e^2}{2\pi\varepsilon_0 c}N_{\mathrm{ID}}^2\gamma^2\frac{K^2}{(1+K^2)^2}T\left(\pi N_{\mathrm{ID}}\frac{\Delta\omega}{\omega_1}\right) \tag{2.88}$$

式中, 函数 $T(\zeta)$ 见式 (2.71) 和图 2.8, $\Delta\omega = \omega - \omega_1$.

螺旋型波荡器的其他公式可以循前文的路线推算, 皆从略.

其他非平面型波荡器中, 磁场往往既有周期性起伏变化的 B_y 分量, 也有以同样的周期变化, 但可能振幅不同、相位不同的 B_x 或者 B_z, 束流的轨道不是单纯的

平面曲线, 于是可以获得具有不同的偏振特性的高亮度辐射, 满足实验用户的特殊需求.

近年来, 波荡器理论和技术在这个领域有长足的发展. 通过永磁体磁极的不同摆放方式、上下磁极架和/或左右磁极架 (将磁极分别固定在若干个磁极架上) 沿 z 轴方向的相对移动错位、安装螺线管线圈 (可能使用超导线、可以采用不同的通电流方式) 等手段, 许多同步光源能够在波荡器中轴线上得到椭圆偏振光、圆偏振光或电场指向可任意选择的线偏振光[5]. 理论工作者给出了针对此类新型波荡器的偏振性、光子通量和亮度的计算公式. 这些公式相当复杂, 本节不作详细介绍.

2.1.4 同步辐射的脉冲特性

同步辐射的脉冲特性取决于电子束的时间结构, 或者说电子的纵向位置分布, 这种分布是高频加速电场对电子的作用和电子纵向振荡的结果. 由于相对论性电子相互间的速度差极小, 在各种条件下形成的束流时间结构相对稳定, 不会在短时间内轻易改变. 无论束流通过弯转磁铁、扭摆器或波荡器, 发出的辐射有同样的时间结构.

高频加速电场的电场强度随时间周期变化, 必定将电子束分割成若干个不连续的束团. 所以, 实验站接收的同步辐射是光脉冲链, 脉冲间隔等于相邻束团之间的距离, 脉冲宽度等于单个束团的长度, 脉冲波形与电子纵向位置的密度分布一致.

同步辐射源的束流可以是电子储存环束流或直线加速器束流.

1. 储存环束流脉冲性的特点

储存环自身的特性带来以下几个特点：

特点一, 环的周长 L 确定了电子的回旋周期 $T_{\mathrm{c}}=L/c$ 和回旋频率 $f_{\mathrm{c}}=1/T_{\mathrm{c}}$. 以时间跨度形容脉冲特性, T_{c} 是脉冲链的固有周期, 也是可能的最大脉冲间隔.

特点二, 环的高频频率 f_{RF} 必须等于回旋频率 f_{c} 的整数倍, 即 $f_{\mathrm{RF}}=hf_{\mathrm{c}}$, 正整数 h 称为高频谐波倍数. 高频时间周期 $T_{\mathrm{RF}}=T_{\mathrm{c}}/h$ 是可能的最小脉冲间隔.

特点三, 取决于注入时储存环的填充方式, 脉冲间隔在从 T_{RF} 到 T_{c} 的范围内可以选择, 但必定是 T_{RF} 的整数倍. 设束流中共有 N_{B} 个填充了电子的束团, $1\leqslant N_{\mathrm{B}}\leqslant h$, 束团可以等间距均布, 也可以组成紧凑连接的束团串, 串与串之间有较大的空隙. 光脉冲链在等于 T_{c} 的周期内共有 N_{B} 个脉冲, 分布的方式与束团分布相对应.

特点四, 每个束团内的电子纵向位置分布大致是以束团长度 σ_z 为均方根偏差的高斯分布, 密度函数 $\rho(z)$ 与式 (2.45) 相符. 这是储存环中电子纵向振荡受到同步辐射的阻尼作用与量子激发作用, 二者达到平衡的结果, 与束流刚注入环里时的初始状态无关.

σ_z/c 可称为脉冲时间半宽度. σ_z 的理论值与束流的能散度 (又名动量分散)σ_δ 成正比, 它们都由储存环的参数决定. 相关的计算公式是

$$\sigma_\delta^2 = \frac{C_\mathrm{q}}{J_\mathrm{s}} \frac{\langle 1/\rho^3 \rangle_\mathrm{B}}{\langle 1/\rho^2 \rangle_\mathrm{B}} \gamma^2 \tag{2.89}$$

式中, $C_\mathrm{q} = 3.832 \times 10^{-13}\mathrm{m}$ 为常数; 无量纲数 J_s 为纵向振荡衰减因子; $\langle\rangle_\mathrm{B}$ 代表对环中所有 $1/\rho$ 不等于 0 的弯转磁场求平均, 其他符号含义同前;

$$\sigma_z = \left(\frac{\alpha E_0}{2\pi\, h e \hat{V} \cos\phi_\mathrm{s}} \right)^{1/2} L\sigma_\delta \tag{2.90}$$

式中, α 为环的动量紧缩因子; E_0 为环的电子标称能量; $\hat{V}$ 为高频腔电压峰值; ϕ_s 为纵向同步相位, h 仍为高频谐波倍数, L 仍为环的周长.

运行经验表明, 束团长度理论公式只在束流强度 I 较低时适用. I 超过一定的阈值后会发生束团伸长效应, 使 σ_z 随 I 上升而加长, 甚至可达理论值的几倍. 关心束团长度的读者请参看文献 [5] 中关于 “束流集体效应” 的部分.

2. 直线加速器束流脉冲性的特点

与储存环束流相比, 直线加速器束流的时间结构主要取决于束流初始条件和加速过程, 有更大的可改变性. 另一个特点是应该分别从微脉冲和宏脉冲两个层面进行分析.

所谓微脉冲, 指由工作频率为 f_Linac 的射频加速电场形成的脉冲, 多个微脉冲组成脉冲串. 为以下叙述方便, 此处将 f_Linac 的典型值取为大约 3GHz.

微脉冲串的脉冲间隔是 f_Linac 的倒数, 典型值是 0.3ns. 它基本上由加速结构确定, 但可以用技术手段 (如纳秒级栅控电子枪、光阴极电子枪的控制电路) 有选择地关断阴极电子发射, 使脉冲间隔加长.

微脉冲宽度一般取决于加速初期的聚相过程, 若此后不作调整, 典型值是脉冲间隔的 1%左右 (360° 相位中的 3°), 为皮秒量级. 利用能量不同的电子通过弯转轨道的路径长度不同, 可以对脉冲宽度加以压缩或拉伸, 如将束流用于驱动自由电子激光装置时, 为了增大峰值流强, 可能进行多次束团压缩, 使微脉冲宽度降低到几十飞秒量级.

微脉冲的波形在加速过程中形成, 一般并不符合高斯分布, 而且电子的纵向位置与能量偏差相关, 但计算分析中可以采用高斯分布近似或矩形波近似.

所谓宏脉冲, 形成的原因是直线加速器的微波功率系统一般处于脉冲工作状态, 其时间尺度比微脉冲长得多. 每个宏脉冲包含多个微脉冲.

微波功率系统的工作频率可以从不足 1 赫兹到数百赫兹, 极端条件下甚至可以连续工作, 限制因素是功率源和加速结构的承担能力, 以及每次恢复输送功率到

能够加速电子之间必须有约为微秒量级的建场时间. 考虑这些限制因素后, 宏脉冲的间隔与宽度可以在比较大的空间内选择, 以适应实验用户的需要.

2.2　同步辐射谱与物质的相互作用

同步辐射的频谱覆盖了从远红外 (THz)直至 γ 射线的宽阔电磁波段. 本节主要讨论其 (软)X 射线部分与物质相互作用的一般规律, 包括散射、折射、吸收、荧光等.

物质是由原子核和电子构成的. 一般情况下, 电子被束缚在平衡位置附近以保持介质的电中性. 当电子受到外界扰动而偏离平衡位置时, 正、负电中心将不再重合, 形成电偶极子. (软)X 射线与物质相互作用的一般规律可用这种束缚电荷在高频 (光频) 电磁场中受迫振动, 形成振动的电偶极子这一经典色散理论来近似描述.

由于原子核的质量远大于电子, 因此在相同外场作用下, 原子核的运动一般可忽略. 同样的道理, 与高频电场相比, 高频磁场与电子的相互作用也可忽略. 因此, 在简谐高频电场 $\boldsymbol{E}=\boldsymbol{E}_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$ 的作用下, 电子的受迫振动可用

$$m\ddot{\boldsymbol{r}}=-e\boldsymbol{E}-f\boldsymbol{r}-g\dot{\boldsymbol{r}} \tag{2.91}$$

描述 [9,10]. 式中, ω 为电场的圆频率; m 为电子的质量; e 为电子的电荷; $\boldsymbol{r}$ 为电子偏离平衡位置的位移; f 和 g 分别为电子束缚的弹性系数和运动的黏滞系数. 式 (2.91) 右边第二项为系统作用在电子上的恢复力, 第三项为对应于吸收的阻尼项. 由式 (2.91) 解得

$$\boldsymbol{r}=\frac{e\boldsymbol{E}_0}{m}\frac{1}{\omega^2-\omega_0^2+\mathrm{i}\omega\gamma}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} \tag{2.92}$$

式中, $\omega_0=\sqrt{\dfrac{f}{m}}$ 为电子的固有振动频率; $\gamma=\dfrac{g}{m}$ 为阻尼常数. 这一周期性的位移形成了振动的电偶极子

$$\boldsymbol{P}=-e\boldsymbol{r}=\frac{e^2}{m(\omega^2-\omega_0^2+\mathrm{i}\omega\gamma)}\boldsymbol{E} \tag{2.93}$$

而这一振动的电偶极子形成次级辐射场, 也即散射场

$$\boldsymbol{E}_{\mathrm{s}}=-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0c^2}(\ddot{\boldsymbol{P}}\times\boldsymbol{n})\times\boldsymbol{n} \tag{2.94}$$

式中, ε_0 为真空介电常数; c 为真空中的光速; $\boldsymbol{n}$ 为散射方向矢量. 在非共振吸收区域 (也即 $\left|\omega^2-\omega_0^2\right|\gg 0$ 的情况), 与 $\omega^2-\omega_0^2$ 相比, 式 (2.92)、式 (2.93) 分母中对应于吸收的阻尼项 $\mathrm{i}\omega\gamma$ 可以忽略, 式 (2.94) 可简化为

$$\boldsymbol{E}_\mathrm{s}=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 mc^2}\frac{1}{\omega^2-\omega_0^2}(\ddot{\boldsymbol{E}}\times\boldsymbol{n})\times\boldsymbol{n}=r_\mathrm{e}\frac{\omega^2}{\omega^2-\omega_0^2}(\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{n})\times\boldsymbol{n}\tag{2.95}$$

式中, $r_\mathrm{e}=\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 mc^2}=2.8178\times10^{-15}\mathrm{m}$ 为电子的经典半径.

对应于 s、p 两种偏振态, 矢量积可分别化为

$$\begin{cases}E_\mathrm{s}^\mathrm{s}=-r_\mathrm{e}\dfrac{\omega^2}{\omega^2-\omega_0^2}\cos\varphi E^\mathrm{s}\\[2ex]E_\mathrm{s}^\mathrm{p}=-r_\mathrm{e}\dfrac{\omega^2}{\omega^2-\omega_0^2}E^\mathrm{p}\end{cases}\tag{2.96}$$

式中, φ 为散射角; E^s、E^p 分别为入射光 s、p 偏振的电场强度; E_s^s、E_s^p 分别为散射光 s、p 偏振的电场强度. 当入射光为非偏振光时, 有

$$E^\mathrm{s}=E^\mathrm{p}=\frac{\sqrt{I_0}}{2}\tag{2.97}$$

式中, I_0 为入射光强. 可得散射光的强度

$$I_\mathrm{s}=|E_\mathrm{s}^\mathrm{s}|^2+|E_\mathrm{s}^\mathrm{p}|^2=r_\mathrm{e}^2\frac{1+\cos^2\varphi}{2}\left[\frac{\omega^2}{\omega^2-\omega_0^2}\right]^2 I_0\tag{2.98}$$

当电子有多个不同的固有振动频率时, 位移可用各个振动的线性叠加来表示[9,10]

$$\boldsymbol{r}=\frac{e\boldsymbol{E}_0}{m}\sum_i\frac{1}{\omega^2-\omega_{0i}^2+\mathrm{i}\omega\gamma_i}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\tag{2.99}$$

相应的式 (2.93) 和式 (2.98) 可改写为

$$\boldsymbol{P}=-\frac{e^2}{m}\boldsymbol{E}\sum_i\frac{1}{\omega^2-\omega_{0i}^2+\mathrm{i}\omega\gamma_i}\tag{2.100}$$

$$I_\mathrm{s}=r_\mathrm{e}^2\frac{1+\cos^2\varphi}{2}\sum_i\left[\frac{\omega^2}{\omega^2-\omega_{0i}^2}\right]^2 I_0\tag{2.101}$$

从式 (2.101) 可以看出：单个电子对 (软)X 射线的散射是非常弱的, 在距离该电子几厘米处的强度仅为入射光强的 10^{-26}, 难以直接探测, 只有不同电子的散射相干叠加形成衍射时才有可能实际测量.

同步辐射带有明显的偏振特性. 图 2.2 给出了弯铁辐射偏振特性随取出角度的变化情况. 可以看出, 在电子轨道面内, 辐射只有平行于轨都面的分量; 随着取出角的增大, 垂直轨道面的偏振分量逐渐增大, 并在某个角度达到极大, 但垂直分量始终小于平行分量. 除二向色性外, 同步辐射上的实验站大多是在 0° 角取出的, 因此直射同步辐射是平行于电子轨道面的线偏振光, 入射光中只有 s 偏振

$$\begin{cases} E^{\mathrm{s}} = \sqrt{I_0} \\ E^{\mathrm{p}} = 0 \end{cases} \tag{2.102}$$

$$I_{\mathrm{s}} = r_{\mathrm{e}}^2 \cos^2 \varphi \left[\frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_0^2} \right]^2 I_0 \tag{2.103}$$

同步辐射经过前置镜面、单色器、聚焦镜等光学原件后, 偏振态会发生改变, 可根据具体的几何配置分析样品上入射光场的偏振状态, 再根据式 (2.96)、式 (2.98) 确定散射光场的强度和偏振.

2.2.1　介质在 (软)X 射线波段的折射率

上面讨论了单个束缚电子对 (软)X 射线的散射, 而实际的介质是由大量束缚电子构成的集合体. 本小节讨论众多电子散射的集体效应, 也即 (软)X 射线在介质表面的折射效应.

介质的电极化强度 $\boldsymbol{P}_{\mathrm{v}}$ 是单位体积内的电偶极矩. 由经典色散理论[10] 有

$$\boldsymbol{P}_{\mathrm{v}} = -n_{\mathrm{e}} e \boldsymbol{r} = -\frac{n_{\mathrm{e}} e^2}{m(\omega^2 - \omega_0^2)} \boldsymbol{E} \tag{2.104}$$

式中, n_{e} 为单位体积内的电子数, 也即电子密度. 而根据极化率 χ 与电场的关系有[9]

$$\boldsymbol{P}_{\mathrm{v}} = \chi \varepsilon_0 \boldsymbol{E} \tag{2.105}$$

比较式 (2.104)、式 (2.105), 可得

$$\chi = -\frac{n_{\mathrm{e}} e^2}{m(\omega^2 - \omega_0^2)} = -\frac{n_{\mathrm{e}} r_{\mathrm{e}}}{\pi} \frac{\lambda^2}{1 - (\lambda/\lambda_0)^2} \tag{2.106}$$

式中, λ 为入射 X 射线的波长; λ_0 为固有频率对应的波长. 再根据关系

$$\varepsilon = \varepsilon_{\mathrm{r}} \varepsilon_0 = (1 + \chi) \varepsilon_0 \tag{2.107}$$

得到相对介电常数

$$\varepsilon_{\mathrm{r}} = (1 + \chi) = 1 - \frac{n_{\mathrm{e}} r_{\mathrm{e}}}{\pi} \frac{\lambda^2}{1 - (\lambda/\lambda_0)^2} \tag{2.108}$$

相应地, 可得非磁性介质 (相对磁导率 $\mu_{\mathrm{r}} \approx 1$) 的折射率

$$n = \sqrt{\varepsilon_{\mathrm{r}} \mu_{\mathrm{r}}} = \sqrt{1 - \frac{n_{\mathrm{e}} r_{\mathrm{e}}}{\pi} \frac{\lambda^2}{1 - (\lambda/\lambda_0)^2}} \tag{2.109}$$

同样, 当电子有多个固有频率时, 折射率可表示为

$$n = \sqrt{1 - \sum_i \frac{n_{\mathrm{e}i} r_{\mathrm{e}}}{\pi} \frac{\lambda^2}{1 - (\lambda/\lambda_{0i})^2}} \tag{2.110}$$

式中, $n_{\mathrm{e}i}$ 为第 i 个振子的电子密度; λ_{0i} 为第 i 个振子固有频率对应的波长. 对

于 (软)X 射线, 一般情况下, 入射 X 射线的频率远大于电子的固有频率, 相应地有 $\lambda \ll \lambda_{0i}$(也就是所谓的短波限), 式 (2.109) 可进一步简化为

$$n = \sqrt{1 - \frac{r_{\mathrm{e}}\lambda^2}{\pi}\sum_i n_{\mathrm{e}i}} = \sqrt{1 - \frac{r_{\mathrm{e}}\lambda^2}{\pi}n_{\mathrm{et}}} \tag{2.111}$$

式中, $n_{\mathrm{et}} = \sum\limits_i n_{\mathrm{e}i}$ 为介质总的电子密度. 在 (软)X 射线波段, 对所有介质均有 $\dfrac{r_{\mathrm{e}}\lambda^2}{\pi}n_{\mathrm{et}} \ll 1$, 将式 (2.111) 中的根号展开, 保留一级小量

$$n = 1 - \frac{r_{\mathrm{e}}\lambda^2}{2\pi}n_{\mathrm{et}} = 1 - \delta \tag{2.112}$$

从式 (2.112) 可以看出, 在 (软)X 射线波段, 介质的折射率均略小于 1, 因此是光疏介质. 其差值 δ 随波长不同在 10^{-3} 到 10^{-6} 之间变化. 这点与可见光不同：介质在可见光波段的折射率一般都大于 1, 是光密介质.

2.2.2 (软)X 射线的全反射

由于介质的折射率都趋于 1, 介质对 (软)X 射线的折射很不明显, 一般可以忽略. 只有当入射角接近 90°(注意：此处是光学定义, 即入射束与反射面法线的夹角, 不要与 X 射线衍射几何中入射束与衍射面的夹角相混淆), 也就是掠入射时才会明显地表现出来.

2.2.1 节的分析表明, 物质都是 (软)X 射线波段的光疏介质. 因此, 当 (软)X 射线从真空 (空气) 入射到介质表面时, 有可能发生全外反射. 发生全外反射的临界条件为

$$n\cos\theta_{\mathrm{c}} = 1 \tag{2.113}$$

式中, θ_{c} 为全反射的临界角. 按 (软)X 射线光学的惯例, 此处采用的是掠射角 (即入射角的余角), 而非一般光学中采用的入射角. 将式 (2.112) 代入式 (2.113) 可得

$$\theta_{\mathrm{c}} = \sqrt{2\delta} \tag{2.114}$$

由于 δ 很小, 因此, θ_{c} 也很小, 其值随波长在百分之几到几度之间变化. 利用这种全反射, 可以设计 (软)X 射线波段的反射光学元件, 如反射镜、聚焦镜等.

2.2.3 折射、反射时 (软)X 射线偏振态的改变

同步辐射发出的 (软)X 射线是偏振光. 同可见光一样, 在介质表面发生反射/折射时, 反射光和透射光的偏振态会发生改变. 不过, 一般情况下, 这一改变很小, 也可忽略, 只有当掠射角接近或小于全反射的临界角时, 这一效应才会明显地表现出来. 因此, 本小节将针对从真空 (空气) 以接近全反射临界角入射介质的情况, 讨论偏振态的改变.

如图 2.11 所示, 在光学和电动力学中都有利用波矢、电场分量、磁场分量在界面上的边界条件, 求解 s、p 偏振的振幅反射率和振幅透射率的论述, 即菲涅耳 (Fresnel) 折射反射公式[9,10]. 将 $\theta \to 0$ 和 $\delta \to 0$ 代入 Fresnel 公式, 得到 $\theta > \theta_c$ 时 p 偏振、s 偏振的反射率和透射率

$$\begin{cases} r_p = \dfrac{(1-\delta)\theta - \sqrt{\theta^2 - 2\delta}}{(1-\delta)\theta + \sqrt{\theta^2 - 2\delta}} \\ t_p = \dfrac{2\theta}{(1-\delta)\theta + \sqrt{\theta^2 - 2\delta}} \\ r_s = \dfrac{\theta - (1-\delta)\sqrt{\theta^2 - 2\delta}}{\theta + (1-\delta)\sqrt{\theta^2 - 2\delta}} \\ t_s = \dfrac{2\theta}{\theta + (1-\delta)\sqrt{\theta^2 - 2\delta}} \end{cases} \tag{2.115}$$

式中, r 代表反射率; t 代表透射率; 下标 p 和 s 分表示 p 偏振和 s 偏振.

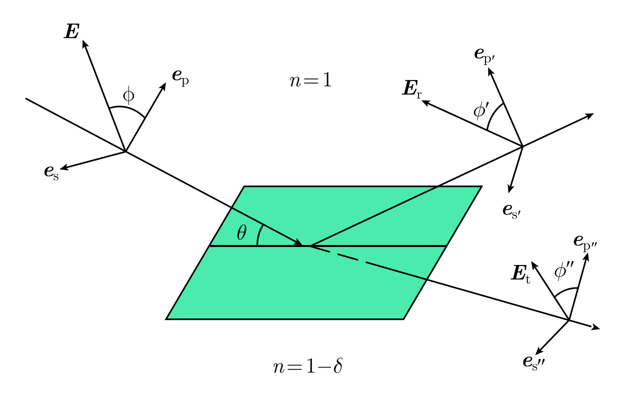


图 2.11 折射/反射时偏振态改变的示意图

从式 (2.115) 不难看出：由于 p 偏振、s 偏振的反射率/透射率不同, 只要入射 (软)X 射线的偏振面不是沿着 p 偏振或 s 偏振方向, 反射/透射后偏振面都有一个旋转. 如图 2.11 所示, 当入射偏振面与 p 偏振方向的夹角为 ϕ 时, 反射/透射偏振面与 p 偏振方向的夹角分别变为

$$\begin{cases} \tan\phi' = \dfrac{E_r^s}{E_r^p} = \dfrac{r_s E^s}{r_p E^p} = \dfrac{r_s}{r_p}\tan\phi \\ \tan\phi'' = \dfrac{E_t^s}{E_t^p} = \dfrac{r_t E^s}{r_t E^p} = \dfrac{t_s}{t_p}\tan\phi \end{cases} \tag{2.116}$$

解得

$$\begin{cases} \phi' = \arctan\left\{\dfrac{[\theta-(1-\delta)\sqrt{\theta^2-2\delta}][(1-\delta)\theta+\sqrt{\theta^2-2\delta}]}{[\theta+(1-\delta)\sqrt{\theta^2-2\delta}][1-\delta)\theta-\sqrt{\theta^2-2\delta}]}\tan\phi\right\} \\ \phi'' = \arctan\left\{\dfrac{(1-\delta)\theta+\sqrt{\theta^2-2\delta}}{\theta+(1-\delta)\sqrt{\theta^2-2\delta}}\tan\phi\right\} \end{cases} \tag{2.117}$$

当 $\theta < \theta_c$ 时, 即发生全反射时, p 偏振、s 偏振的反射率变为复数, 其模都是 1, 但辐角不同, 也就是说, p 偏振和 s 偏振之间有一相位差

$$\varDelta_{sp} = 2\arctan\left\{\frac{(1-\delta)\sqrt{2\delta-\theta^2}}{\theta}\right\} - 2\arctan\left\{\frac{\sqrt{2\delta-\theta^2}}{(1-\delta)\theta}\right\} \tag{2.118}$$

此时, 只要入射 (软)X 射线的偏振面不沿着 p 偏振或 s 偏振方向, 反射光将成为椭圆偏振光.

利用反射/折射时偏振态的改变, 可以设计 (软)X 射线波段的偏振光学元件, 获得不同偏振状态的 (软)X 射线, 以满足不同实验的需求.

2.2.4　(软)X 射线的吸收

当一束 (软)X 射线穿过介质时, 造成传播方向上强度衰减的因素有: 光电吸收 (又称真吸收); 散射 (包括上面讨论的相干散射和非相干散射); 以及电子–正电子对的生成 (光子能量需大于 1.022MeV). 本小节主要讨论第一种情况.

由于光子的能量远大于价电子的束缚能, (软)X 射线主要通过激发原子的内层电子而被介质所吸收. 因此, (软)X 射线的吸收主要取决于组成介质的元素种类、比例和密度, 除吸收限附近, 基本不受化合态和化学环境的影响.

在 (软)X 射线波段, 常用元素不随化学环境变化的原子吸收系数τ_a(单个原子的吸收) 和质量吸收系数$\tau_m = \dfrac{\tau}{\rho}$(单位质量的吸收, τ 为吸收系数, ρ 为介质的密度) 来衡量吸收的大小. 对于由一种元素构成的单质介质, 它们之间有[11,12]

$$\tau = \rho\tau_m = \rho\frac{N_0}{A}\tau_a \tag{2.119}$$

式中, N_0 为阿伏伽德罗常量; A 为该元素的原子量. 而对于非单质介质, 总的质量吸收系数是各单质质量吸收系数按质量百分比 g_i 的加权和

$$\tau_m = \frac{\tau}{\rho} = \sum_i \tau_{mi} g_i \sum_i \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_i g_i \tag{2.120}$$

如图 2.12 所示, 元素的吸收谱是由一系列对应于内层电子激发阈值的跃变 (吸收限) 和它们之间的分段缓变函数构成的. 各吸收限间的分段缓变函数有经验公式[11,12]

$$\begin{cases} \tau_\mathrm{a} = 2.64\times 10^{-23}Z^{3.94}\lambda^{2.83}, & \lambda<\lambda_\mathrm{K} \\ \tau_\mathrm{a} = 2.64\times 10^{-25}Z^{4.30}\lambda^{Q}, & \lambda_\mathrm{K}<\lambda<\lambda_{\mathrm{M_I}} \end{cases} \tag{2.121}$$

式中, λ 的单位为 nm. 对 $\lambda_\mathrm{K}<\lambda<\lambda_{\mathrm{L_I}}$、$\lambda_{\mathrm{L_I}}<\lambda<\lambda_{\mathrm{L_{II}}}$、$\lambda_{\mathrm{L_{II}}}<\lambda<\lambda_{\mathrm{L_{III}}}$ 和 $\lambda_{\mathrm{L_{III}}}<\lambda<\lambda_{\mathrm{M_I}}$ 的情况, Q 分别为 2.66、2.69、2.58 和 2.51. 粗略地, 也可用[11,12]

$$\tau_\mathrm{a} = CZ^4\lambda^3 \tag{2.122}$$

或

$$\tau_\mathrm{m} = C\frac{N_0}{A}Z^4\lambda^3 \tag{2.123}$$

近似. 如果需要更精确的计算, 可用经验公式[11,12]

$$\tau_\mathrm{m} = C_i\lambda^3 - D_i\lambda^4 \tag{2.124}$$

式中, C_i 和 D_i 是仅依赖于元素种类的常数, 下标 i 代表所处的波长区间：$\lambda<\lambda_\mathrm{K}$, $i=1$; $\lambda_\mathrm{K}<\lambda<\lambda_{\mathrm{L_I}}$, $i=2$; $\lambda_{\mathrm{L_I}}<\lambda<\lambda_{\mathrm{L_{II}}}$, $i=3$; $\lambda_{\mathrm{L_{II}}}<\lambda<\lambda_{\mathrm{L_{III}}}$, $i=4$; $\lambda_{\mathrm{L_{III}}}<\lambda<\lambda_{\mathrm{M_I}}$, $i=5,\cdots$. C_i 和 D_i 的值, 以及前面所讨论的原子吸收系数、质量吸收系数(重要波长处) 均可通过查 International Tables for X-ray Crystallography[11] 获得.

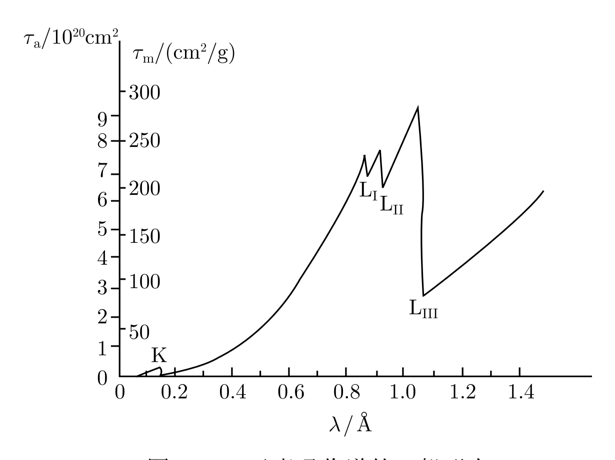


图 2.12　元素吸收谱的一般形态

2.2.5　(软)X 射线引起的荧光和俄歇电子

原子的内层电子吸收一个 (软)X 射线光子, 被激发到高能级或电离后, 在内壳层留下一个空穴, 外层电子将会向内层跃迁, 填充这个空穴. 这一退激发的过程主要有两条途径：荧光过程和俄歇 (Auger) 过程. 下面分别讨论.

当外层电子向内层跃迁时, 多余的能量以一个光子的形式向外辐射, 这就是荧光过程. 图 2.13 是原子的能级图. 按照 X 射线分析的习惯, 将填充 K 壳层、L 壳

层、M 壳层 …… 的辐射分别称为 K 线系荧光、L 线系荧光、M 线系荧光 ……
同一线系中, 又按跃迁电子的初态分别用下标 α、β、γ 等标记.

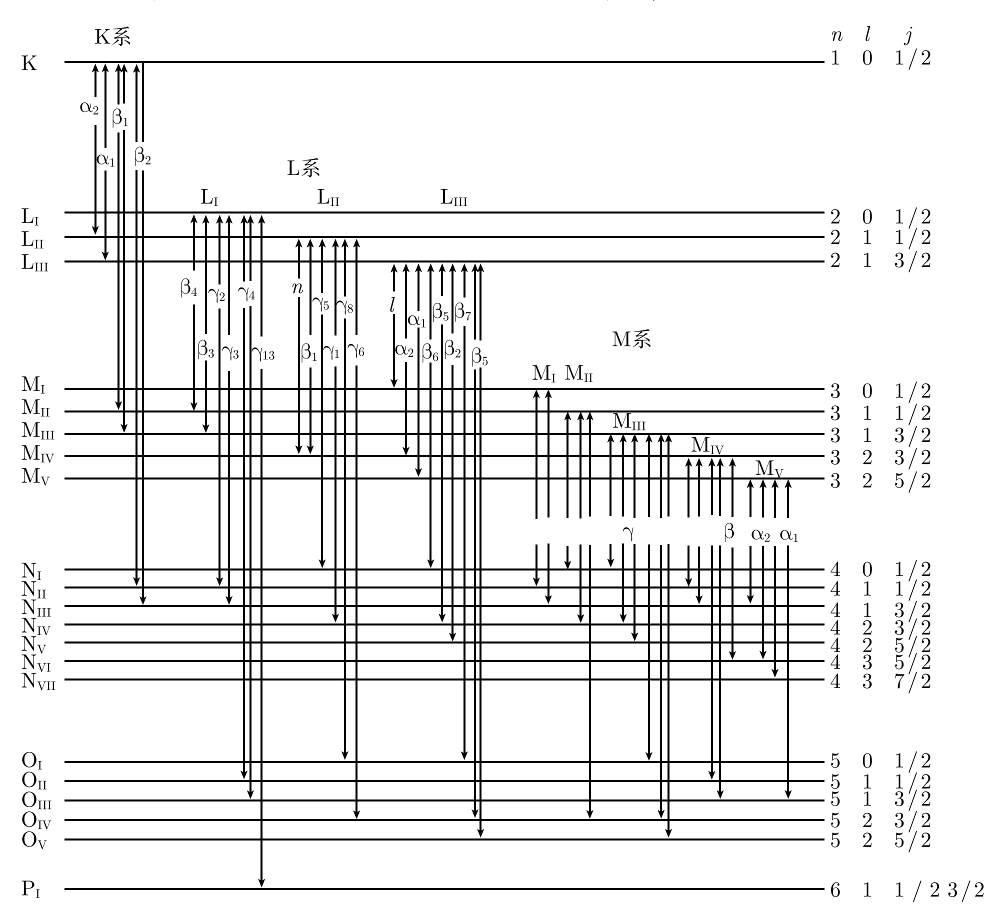


图 2.13　原子的能级图

对于一个线系, 总的荧光产额y 有经验公式[12]

$$\left(\frac{y}{1-y}\right)^2 = a + bZ + cZ^2 \tag{2.125}$$

式中, 常数 a、b、c 的值列于表 2.1.

由于内层电子的跃迁基本不受化合态和化学环境的影响, (软)X 射线荧光辐射的波长、峰宽、峰的相对比值等都是元素不变的 “指纹”, 可用于材料的成分分析.

当外层电子向内层跃迁, 多余的能量不是以光子的形式放出, 而是将另一个内层电子电离作为光电子发射出去, 这就是俄歇过程. 一个俄歇过程涉及三个电子壳层, 因此用 XXX 标记: 第一个字母表示初始空穴所处的壳层, 第二个字母表示跃迁

表 2.1 荧光产额常数表

常数	谱系		
	K	L	M
a	-0.03795	-0.11107	-0.00036
b	0.03426	0.01368	0.00386
c	-0.1163×10^{-5}	-0.2177×10^{-6}	0.20101×10^{-6}

电子跃迁前所处的壳层, 第三个字母表示俄歇电子发射前所处的壳层. 如 KL_IM_I 表示 L_I 层的电子填充 K 层的空穴, 多余的能量将 M_I 层的电子电离.

与荧光的光子能量相似, 俄歇电子的动能也构成一个由元素能级决定的系列, 理论上, 俄歇电子的能谱也可用于成分分析. 但实际上, 俄歇电子的情况比荧光复杂得多. 首先, 俄歇过程不仅要满足能量守恒, 还要满足动量守恒. 与光子相比, 俄歇电子的动量已经达到了一个不可忽略的程度. 相应地, 原子核的反冲将在总能量中分去一个不可忽略的份额, 造成俄歇电子动能的下降. 其次, 动能电子在介质中的自由程非常短, 因此, 除产生于表面以下几个原子层的俄歇电子, 其他俄歇电子在脱出介质之前已经与介质发生了非弹性相互作用, 改变了动能. 再次, 俄歇电子在离开介质时, 还会受到脱出功、表面吸附物等的影响. 因此, 俄歇电子能谱用于成分分析的优势并不明显. 但利用俄歇电子表面敏感的特点, 可以成为一个有效的表面分析工具.

一般说来, 轻元素的俄歇电子产额高、荧光产额低, 重元素的俄歇电子产额低、荧光产额高. 同一元素中, 较内层的荧光产额高、俄歇电子产额低, 较外层的荧光产额低、俄歇电子产额高.

对于吸收 (软)X 射线造成的高激发态, 上述荧光过程和俄歇过程只是退激发的第一步. 荧光过程和俄歇过程又在不同的内壳层留下很多的次级激发, 如 $K_{\alpha1}$ 荧光在 L_I 壳层留下一个空穴, KL_IM_I 俄歇则在 L_I 壳层和 M_I 壳层各留下一个空穴等. 这些次级激发还将进一步退激发, 最终转移至外层激发, 造成闪烁发光和光电子的发射.

刘祖平　高　琛

参 考 文 献

[1] 曹昌祺. 电动力学. 第 2 版. 北京: 人民教育出版社, 1979.

[2] Winick H, Bienenstock A. Synchrotron radiation research. Ann Rev Nucl Part Sci, 1978, 28: 33–113.

[3] 杰克逊 J D. 经典电动力学. 下册. 朱培豫译. 北京: 人民教育出版社, 1980.

[4] 金玉明. 电子储存环物理. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2001.

[5] Chao A W, Moser H O, Zhao Z. Accelerator Physics, Technology and Applications: Selected Lectures of the OCPA International Accelerator School 2002. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte Ltd, 2004.

[6] Murphy J. Synchrotron Light Source Data Book, Version 2.0. BNL-42333, Brookhaven National Laboratory (USA), 1990.

[7] Vaughan D. X-Ray Data Booklet, Center for X-Ray Optics, PUB-490 Rev. Lawrence Berkeley Laboratory, University of California (USA), 1986.

[8] Wiedemann H. Particle Accelerator Physics II. New York: Springer-Verlag, 1995.

[9] 郭硕鸿. 电动力学. 北京：高等教育出版社, 1979.

[10] 赵凯华, 钟锡华. 光学. 北京：北京大学出版社, 1984.

[11] International Tables for X-ray Crystallography Vol.III. Physical and Chemical Tables, The Kynoch Press, Birmingham, England, 1962.

[12] 谢忠信, 赵宗铃, 张玉斌, 等. X 射线光谱分析. 北京：科学出版社. 1982.

第 3 章　同步辐射光束线

3.1　光束线及前端区的一般介绍

3.1.1　概论

光束线的作用可分为两个方面: ①对同步辐射光源产生的光束进行处理, 如聚焦、单色化等; ②将光束传输到实验装置 (实验站) 的指定位置. 前端区是光束线和储存环的接口, 具有真空保护、辐射屏蔽、光束准直及降低光束线元件上热负载的功能. 由于物质对真空紫外及 X 射线的强烈吸收, 在此能量波段, 不能采用对可见光波段有效的透镜系统, 通常采用基于几何光学原理的反射镜系统来进行光束的聚焦. 反射镜构成的聚焦系统由于像差等的影响, 聚焦斑点最小尺寸通常大于几十微米. 要想达到纳米尺寸的聚焦, 目前的技术是采用基于干涉原理的波带片系统. 目前的光束单色化技术全部基于光的衍射原理, 所使用的光栅间距需要与光波长相当. X 射线的波长大约与固体中的原子间距相当, 所以可以利用晶体作为衍射光栅来对其进行单色化. 而真空紫外, 软 X 射线的波长远远大于固体中的原子间距, 此时需要采用人工刻画的光栅.

3.1.2　前端区

前端区是光束线和储存环的接口. 其基本结构如图 3.1 所示. 前端区的主要功能是去除同步辐射的高热负载和在束线或实验站发生真空泄漏事故时保护储存环的真空. 前端区最上游 (最靠近储存环) 的铜吸收器 (图 3.1 中 A) 相当于普通光路中的光阑, 它用来吸收到达前端区的绝大多数热负载, 其上的小孔只允许需要的、很窄的一束同步辐射光通过. 由于它需要承受巨大的热负载, 水冷是必需的. 如果由于事故, 实验站的真空环境被破坏, 位于实验站的真空计将发出控制信号以关闭前端区的快真空阀 (图 3.1 中 FCV), 将光束线实验站与储存环的真空相隔离. 在实验站的真空计与快真空阀相距 18m 的情况下, 利用声波和电磁波传播速度的差别, 30ms 的快阀关闭时间足够阻止空气进入储存环. 通常快真空阀的密闭性并不足够高, 另一个置于铜吸收器后的普通真空阀 (图 3.1 中 V) 也需要同时被关闭以保证储存环和光束线实验站真空的完全隔离. 光闸 (beam shutter, 图 3.1 中 BS) 可以在不需要同步辐射光时将光束完全阻挡, 从而保护光束线实验站. 储存环中高速运动电子束中的少量电子, 会由于各种原因偏离稳定轨道与储存环壁相碰撞, 从而产生许多高能量的乱散射带电粒子. 如果这些带电粒子进入光束线实验站, 会产生很高

的辐射剂量. 前端区的永久磁铁 (图 3.1 中 M) 被用来偏转这些带电粒子, 阻止其进入光束线实验站, 可以将实验站的辐射水平降低 1 个量级.

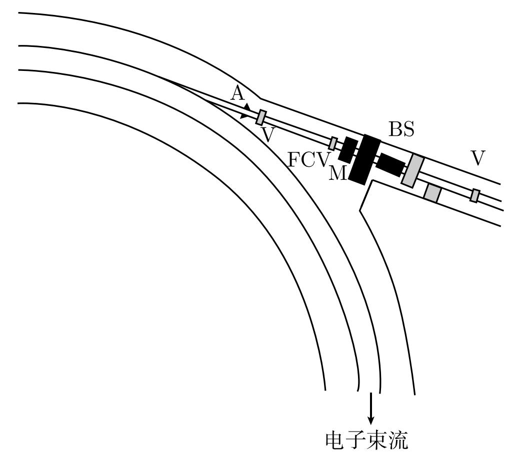


图 3.1　一个典型的前端区结构图

A. 铜吸收器; V. 真空阀; FCV. 快真空阀; M. 磁铁; BS. 光闸

3.1.3　辐射防护和人身安全联锁系统

真空紫外和软 X 射线会被物质剧烈吸收, 所以对应的光束线及实验站需要真空环境, 在真空室和真空管道外不会有来源于真空紫外和软 X 射线的辐射剂量. 辐射防护的重点是高能量光子和带电粒子, 可以通过前端区来完成.

对于硬 X 射线光束线实验站, 辐射防护及人身安全联锁系统对于保证实验人员的安全非常重要. 通常采用棚屋将实验区域与实验大厅相隔离. 棚屋材料通常采用钢夹铅. 棚屋的观察窗必须采用铅玻璃. 通常的安全联锁步骤如下：在完成实验装置的调试及样品安装后, 确认其他人员均已撤离实验棚屋后, 安全负责人按下人员退出按钮, 则蜂鸣器发出警告同时警告灯点亮, 安全负责人在规定的时间之内 (通常为 1min) 退出棚屋、锁上棚屋门并用锁棚屋门的同一把钥匙开启实验站联锁, 则人员退出安全联锁程序完成. 此时, 安全联锁系统才允许实验人员开启光闸. 为了避免安全事故, 在棚屋内四个墙面上, 通常设置紧急停止按钮, 并且棚屋的门可以从里面方便地被打开, 以便被关闭在棚屋内的人员在紧急情况下迅速撤离. 在紧急停止按钮被触发或棚屋门被从里面打开时, 光闸会自动关闭. 通常在实验站设置储存环紧急停止按钮, 以便在发生重大安全事故 (如火灾, 人身伤亡事故) 时, 可以使整个储存环内的电子束流停止运行.

对于需要真空环境的实验站, 真空保护安全联锁也是必需的. 离子泵、钛升华泵在工作时不需要和大气联通, 是最安全的真空泵. 但是, 涡轮泵的工作原理使其在工作时必须与大气相通, 必须为其配置真空安全联锁系统. 在电力供应突然停止、

真空泵故障等使真空度急剧下降的情况下, 安全联锁系统必须能够关闭真空安全阀门使各个真空系统互相隔离并与大气完全隔离.

3.1.4 真空系统

真空系统通常由真空泵、真空计、真空阀构成. 涡轮泵必须与前级低真空泵一起工作. 前级低真空泵通常采用机械泵. 传统的机械泵采用油脂进行密封. 无油真空泵可以有效避免真空油脂对超高真空环境的污染. 随着科学技术的发展, 无油真空泵造价已经大幅度降低, 目前已经被大量采用. 高真空泵通常有涡轮泵、离子泵和升华泵. 涡轮泵是靠高速旋转的叶轮将气体从高真空环境抽到低真空环境的外界去. 在停电或涡轮泵由于故障停止运行时, 由于高真空环境和外界相通, 如果真空联锁装置不能有效工作, 则高真空环境会被完全破坏, 引发真空事故. 离子泵与升华泵不与外界大气相通, 是最安全的真空泵, 被大量地应用在储存环和光束线上. 离子泵和升华泵的缺点是只能够工作在高真空环境, 在建立高真空环境时, 必须依靠涡轮泵及前级机械泵. 通常, 在高真空系统与涡轮泵机组之间安装真空阀, 在高真空环境建立后, 启动离子泵及升华泵, 并随后关闭真空阀, 使高真空系统与外界隔离. 在建立超高真空环境时, 为了有效地抽去系统中的水分子, 需要对真空系统进行 150°C 左右温度的烘烤. 不经过烘烤, 很难在短时间内建立 10^{-7}Pa 以上的超高真空环境.

3.2 光的聚焦与偏转

3.2.1 反射镜的一般介绍

反射镜的工作原理基于光在界面上的反射. 光的反射和折射可以用折射率来描述. 对于导体, 因为光子和传导电子间的相互作用, 一些光会被导体吸收, 折射系数 N 是一个复数, 可以表示为

$$N = n - \mathrm{i}k = 1 - \delta - \mathrm{i}\beta \tag{3.1}$$

式中, δ 和 β 可以通过原子的复数散射因子 $F = f_1 + \mathrm{i}f_2$, 解联立方程

$$\begin{aligned} 2\delta - \delta^2 + \beta^2 &= Df_1 \\ 2\beta(1-\delta) &= Df_2 \end{aligned} \tag{3.2}$$

来得到. 式中 $D = \dfrac{r_0\lambda^2 N_\mathrm{A}\rho}{\pi A}$, r_0 为电子的经典半径 ($= 2.82\times10^{-15}$ m); N_A 为阿伏伽德罗常量; A 为原子量; ρ 为材料密度.

s 极化 (电场矢量 $\boldsymbol{E}$ 垂直于入射面) 和 p 极化 (电场矢量 $\boldsymbol{E}$ 平行于入射面) 的光在金属、真空界面上的反射率可以用菲涅耳公式表示:

$$R_{\rm s}=\frac{a^2+b^2-2a\cos\theta+\cos^2\theta}{a^2+b^2+2a\cos\theta+\cos^2\theta}$$
$$R_{\rm p}=R_{\rm s}\left(\frac{a^2+b^2-2a\sin\theta\tan\theta+\sin^2\theta\tan^2\theta}{a^2+b^2+2a\sin\theta\tan\theta+\sin^2\theta\tan^2\theta}\right) \tag{3.3}$$

式中

$$\begin{cases} 2a^2=[(n^2-k^2-\sin^2\theta)^2+4n^2k^2]^{1/2}+(n^2-k^2-\sin^2\theta)] \\ 2b^2=[(n^2-k^2-\sin^2\theta)^2+4n^2k^2]^{1/2}-(n^2-k^2-\sin^2\theta)] \end{cases} \tag{3.4}$$

式中, θ 为相对于金属表面法线的入射角.

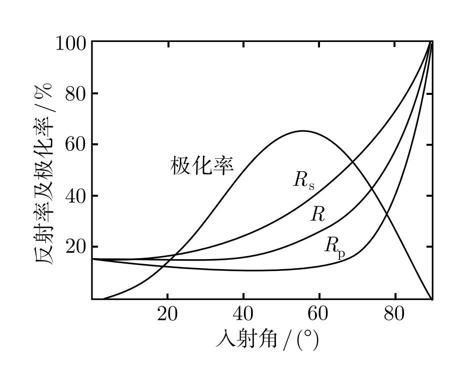


图 3.2 金在不同入射角下对 21.2eV 光子的反射率及反射光的极化率之理论计算值

图 3.2 为金对 21.2eV 光子 (He I) 的反射率和反射光的极化率与入射角的依赖关系. R, $R_{\rm s}$ 和 $R_{\rm p}$ 分别为非极化光, s 极化光和 p 极化光的反射率. 可以看到反射率和入射角有很强的依赖关系, 而且不同极化方向的光具有差别很大的反射率. 由于这种差别, 可以通过多次反射从非极化的光源 (如氦灯) 得到极化的光子.

从图 3.2 可以看到, 在掠射角 $\phi_{\rm g}$(入射光与金属表面的夹角) 小于某个极限值 $\phi_{\rm c}$ 时 (对应于图 3.2 中入射角大于某个极限值), 反射率开始急剧上升. $\phi_{\rm c}$ 可以由洛伦兹–德鲁德 (Lorentz-Drude) 公式得到

$$\phi_{\rm c}=\arcsin[\lambda(e^2d_{\rm e}/m_0c^2\pi)^{1/2}] \tag{3.5}$$

式中, $d_{\rm e}$ 为金属的自由电子密度. 可以发现极限角随着波长增大而增大. 对于高能量光子, 如 X 射线光子, 极限角如此小, 仅可以在掠入射条件下得到足够的反射率.

同步辐射可以诱发光学元件表面的光化学反应. 即使在超高真空环境下, 也不可能完全排除 CO、CO_2 等含碳残留气体, 所以, 碳化合物对同步辐射束线光学元件的污染很难避免. 各个光学元件的反射率随着时间的推移, 会因为表面污染而有很大的改变. 由于碳化合物是真空系统中最主要的残留气体, 光学器件反射率的劣化对于能量高于碳 K 吸收边 (280eV) 的光子尤其严重. 避免碳污染的根本方法是在光学器件反射面周围建立非常好的真空, 尤其是避免碳化合物的分压. 闸板阀通常采用橡胶密封圈, 在开关阀门时会产生碳化合物气体, 因此, 在开启闸板阀后, 注意不要马上把光学元件暴露在同步辐射光下. 特别要注意的是, 绝对不能让同步辐射光照射到橡胶密封圈, 因为光致解吸附效应会产生大量的碳化合物气体. 这就要求必须在打开光束线上的所有闸板阀后, 再开启前端区的光闸. 而闸板阀的关闭操作必须在关闭光闸后才可进行. 即闸板阀的任何开关操作必须在关闭光闸后方可

进行.

另一个影响反射率的因素是反射面的表面粗糙度. 如果反射面的粗糙度 (即表面高度差的均方根值) 为 σ, 则此粗糙表面的反射率为

$$R = R_0 \mathrm{e}^{-\left(\frac{4\pi\sigma \sin\phi}{\lambda}\right)^2} \tag{3.6}$$

式中, R_0 为光滑表面的反射率; ϕ 为掠射角; λ 为光波长. 可以看出, 反射率的降低对于正入射和高能量的光子会更明显.

因为反射极限角 ϕ_c 随着光子能量的增高而降低, 反射镜也可以作为低通滤波器来滤去高能量光子, 从而消除单色器的高次谐波输出.

反射镜的光学功能基于反射定律：入射角等于反射角. 平面镜用于偏转光束. 球面镜、柱面镜、椭球面镜、抛物面镜和超环面镜等曲面镜可以对光束进行聚焦、放大缩小, 同时也可以对光束进行偏转. 球面镜是结构最简单、最容易加工的曲面镜, 但是像差问题在掠入射时非常严重. 椭球面镜、抛物面镜及超环面镜 (图 3.3) 可以去除部分的像差问题, 但是非球面曲面镜的加工相对于平面镜和球面镜要困难得多. 在实际应用中, 一种便宜的取代曲面镜的方法是把平面镜进行机械压弯而得到希望的柱面或抛物线柱面镜. 压弯后的曲面形状可以通过改变平面镜的厚度函数 (使不同的位置具有不同的厚度) 进行调节. 这样的技术可以使用易于加工, 相对便宜, 可以达到更高面形加工精度的平面镜来完成曲面镜的功能. 在 3.2.3 节将会讲到, 超环面镜是可以达到完美聚焦的唯一选择. 下面列举两个通过压弯机制来实现超环面镜聚焦特性的方法. 第一种是通过两个压弯的平面镜分别实现子午线方向和弧矢方向的聚焦从而实现超环面镜的聚焦功能. 第二种是通过将一个柱面镜在子午线方向进行压弯而实现超环面镜结构.

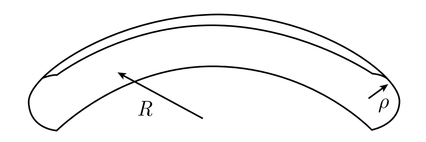


图 3.3 自行车轮胎是一个典型的超环面结构, 在子午线和弧矢方向具有不同的曲率, 分别为 R 和 ρ

3.2.2 费马原理

对于平面镜, 可以非常简单地通过入射角等于反射角来确定反射光的方向, 从而给出反射光束的聚焦点等. 对于曲面镜, 由于入射光束在曲面上不同的点有不同的入射角, 而且镜面的法线也不是固定的, 仅仅通过反射定理很难研究反射光束的性质. 采用比反射定理更基本广泛的费马 (Fermat) 原理在数学上会更容易处理. 费马原理可以表述为：所有从 A 点传播到 B 点的光线总是走过相同的光程, 而且此光程是所有 A 到 B 间可能光程的极值.

对于图 3.4 中光线 AOB, 光程为

$$F=(AO)+(OB)=\sqrt{(x_A-x_O)^2+(y_A-y_O)^2}+\sqrt{(x_B-x_O)^2+(y_B-y_O)^2} \tag{3.7}$$

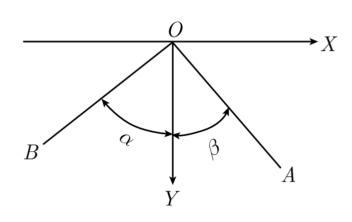


图 3.4　讨论反射定律的坐标系

定义角度 α, β 的符号与其末端 A, B 点 X 坐标值的相同, 即从 Y 轴开始逆时针转动为正, 顺时针转动为负

光程取极值的条件是 $\dfrac{\partial F}{\partial x_O} = 0$, 即

$$-\frac{x_A - x_O}{(AO)} - \frac{x_B - x_O}{(OB)} = -\sin\alpha - \sin\beta = 0 \quad (3.8)$$

从而有 $\alpha = -\beta$, 反射角与入射角大小相等, 入射光线与反射光线位于反射面法线的两边. 所以, 费马原理给出的路径满足反射定理. 注意, 此时依照定义, α 角的值为负, β 角的值为正.

对于满足方程

$$u = \sum_{i=0}^{\infty}\sum_{j=0}^{\infty} a_{ij} w^i l^j \quad (3.9)$$

的曲面, 如图 3.5 所示, 设 YZ 平面是其位于 O 点的切面, 则 $a_{00} = a_{10} = a_{01} = 0$. 假设曲面对于 XY 平面对称, 则对奇次 k 有 $a_{ik} = 0$. 现在研究从 $A(x, y, z)$ 发出的光线 AP 被曲面镜上点 $P(u, w, l)$ 反射后出射光线 PB 应该满足的方程. 此时, APB 路径的光程 F 经过泰勒级数展开可表示为

$$\begin{aligned}
F &= \sqrt{(x-u)^2 + (y-w)^2 + (z-l)^2} + \sqrt{(x'-u)^2 + (y'-w)^2 + (z'-l)^2} \\
&= F_{00} + wF_{10} + lF_{01} + \frac{1}{2}w^2F_{20} + wlF_{11} + \frac{1}{2}l^2F_{02} + \frac{1}{6}F_{30}w^3 \\
&\quad + \frac{1}{2}F_{21}w^2l + \frac{1}{2}F_{12}wl^2 + \frac{1}{6}F_{03}l^3 + \cdots \\
&= F_0 + F_1
\end{aligned} \quad (3.10)$$

式中

$$\begin{aligned}
F_0 &= F_{00} + wF_{10} + lF_{01} \\
F_1 &= \frac{1}{2}w^2F_{20} + wlF_{11} + \frac{1}{2}l^2F_{02} + \frac{1}{6}F_{30}w^3 + \frac{1}{2}F_{21}w^2l + \frac{1}{2}F_{12}wl^2 + \frac{1}{6}F_{03}l^3 + \cdots
\end{aligned} \quad (3.11)$$

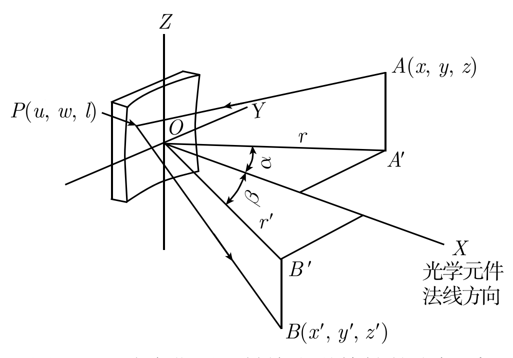


图 3.5　讨论曲面反射镜光学特性的坐标系

式中,

$$
\begin{aligned}
F_{00} =& \sqrt{r^2+z^2}+\sqrt{r'^2+z'^2}\\
F_{10} =& -\sin\alpha\left(1+\frac{z^2}{r^2}\right)^{-1/2}-\sin\beta\left(1+\frac{z'^2}{r'^2}\right)^{-1/2}\\
F_{01} =& -\frac{z}{r}\left(1+\frac{z^2}{r^2}\right)^{-1/2}-\frac{z'}{r'}\left(1+\frac{z'^2}{r'^2}\right)^{-1/2}\\
F_{20} =& \frac{1}{r}\left(1+\frac{z^2}{r^2}\right)^{-3/2}\left(\frac{z^2}{r^2}+\cos^2\alpha\right)+\frac{1}{r'}\left(1+\frac{z'^2}{r'^2}\right)^{-3/2}\left(\frac{z'^2}{r'^2}+\cos^2\beta\right)\\
&-2a_{20}\left[\left(1+\frac{z^2}{r^2}\right)^{-1/2}\cos\alpha+\left(1+\frac{z'^2}{r'^2}\right)^{-1/2}\cos\beta\right]\\
F_{11} =& -\frac{z}{r^2}\left(1+\frac{z^2}{r^2}\right)^{-3/2}\sin\alpha-\frac{z'}{r'^2}\left(1+\frac{z'^2}{r'^2}\right)^{-3/2}\sin\beta\\
F_{02} =& \frac{1}{r}\left(1+\frac{z^2}{r^2}\right)^{-3/2}+\frac{1}{r'}\left(1+\frac{z'^2}{r'^2}\right)^{-3/2}\\
&-2a_{02}\left[\left(1+\frac{z^2}{r^2}\right)^{-1/2}\cos\alpha+\left(1+\frac{z'^2}{r'^2}\right)^{-1/2}\cos\beta\right]\\
F_{30} =& \frac{3\sin\alpha}{r^2}\left(1+\frac{z^2}{r^2}\right)^{-5/2}\left(\cos^2\alpha+\frac{z^2}{r^2}\right)+\frac{3\sin\beta}{r'^2}\left(1+\frac{z'^2}{r'^2}\right)^{-5/2}\left(\cos^2\beta+\frac{z'^2}{r'^2}\right)\\
&-3a_{20}\left(\frac{\sin2\alpha}{r}\left(1+\frac{z^2}{r^2}\right)^{-3/2}+\frac{\sin2\beta}{r'}\left(1+\frac{z'^2}{r'^2}\right)^{-3/2}\right)\\
&-6a_{30}\left(\cos\alpha\left(1+\frac{z^2}{r^2}\right)^{-1/2}+\cos\beta\left(1+\frac{z'^2}{r'^2}\right)^{-1/2}\right)\\
F_{21} =& \frac{z}{r^3}\left(1+\frac{z^2}{r^2}\right)^{-5/2}\left(1+\frac{z^2}{r^2}-3\sin^2\alpha\right)\\
&+\frac{z'}{r'^3}\left(1+\frac{z'^2}{r'^2}\right)^{-5/2}\left(1+\frac{z'^2}{r'^2}-3\sin^2\beta\right)\\
&-2a_{20}\left(\frac{z\cos\alpha}{r^2}\left(1+\frac{z^2}{r^2}\right)^{-3/2}+\frac{z'\cos\beta}{r'^2}\left(1+\frac{z'^2}{r'^2}\right)^{-3/2}\right)\\
F_{12} =& \frac{\sin\alpha}{r^2}\left(1+\frac{z^2}{r^2}\right)^{-5/2}\left(1-2\frac{z^2}{r^2}\right)+\frac{\sin\beta}{r'^2}\left(1+\frac{z'^2}{r'^2}\right)^{-5/2}\left(1-2\frac{z'^2}{r'^2}\right)\\
&-a_{02}\left(\frac{\sin2\alpha}{r}\left(1+\frac{z^2}{r^2}\right)^{-3/2}+\frac{\sin2\beta}{r'}\left(1+\frac{z'^2}{r'^2}\right)^{-3/2}\right)
\end{aligned}
$$

$$\begin{aligned}
&-2a_{12}\left(\cos\alpha\left(1+\frac{z^2}{r^2}\right)^{-1/2}+\cos\beta\left(1+\frac{z'^2}{r'^2}\right)^{-1/2}\right)\\
F_{03}=&\frac{3z}{r^3}\left(1+\frac{z^2}{r^2}\right)^{-5/2}+\frac{3z'}{r'^3}\left(1+\frac{z'^2}{r'^2}\right)^{-5/2}\\
&-6a_{02}\left(\frac{z\cos\alpha}{r^2}\left(1+\frac{z^2}{r^2}\right)^{-3/2}+\frac{z'\cos\beta}{r'^2}\left(1+\frac{z'^2}{r'^2}\right)^{-3/2}\right)
\end{aligned}\tag{3.12}$$

首先, 研究从固定点 A 出发, 经过反射面中心 O 的光线, 其反射线 OB 所满足的条件. 根据费马原理, 光程 AOB 取极值, 即光程 F 满足

$$\frac{\partial F}{\partial w}=0,\quad \frac{\partial F}{\partial l}=0\tag{3.13}$$

将式 (3.10) 和式 (3.11) 代入, 得到

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F}{\partial w}&=F_{10}+\frac{\partial F_1}{\partial w}=0\\
\frac{\partial F}{\partial l}&=F_{01}+\frac{\partial F_1}{\partial l}=0
\end{aligned}\tag{3.14}$$

当 P 点为反射面中心 O 点时, $w=l=0$, 而 F_1 是 w, l 的高于二次的多项式, 所以此时 $\dfrac{\partial F_1}{\partial w}=\dfrac{\partial F_1}{\partial l}=0$, 反射线 OB 一定满足

$$F_{10}=F_{01}=0\tag{3.15}$$

即

$$\begin{aligned}
\alpha&=-\beta\\
\frac{z}{r}&=-\frac{z'}{r'}
\end{aligned}\tag{3.16}$$

式 (3.16) 是熟知的反射定律 (入射角的大小等于反射角的大小) 的三维表现形式.

如果希望从相同点 A 处发出的光线能够汇聚到相同的点 B, 则从费马原理可知, 只需对于不同的 P 点, 所有 APB 具有相同的光程. 从式 (3.10) 可以看到, 对于偏离 O 点的 P, 原则上光程 APB 与 AOB 总是不同的, 但是对于满足式 (3.16) 的 A, B 点, 若 $z=0$, 则 $z'=0$, $F_{11}=0$ 成立, 如果条件 $F_{20}=F_{02}=0$ 得到满足, 则可以实现二阶聚焦, 即各条光路径的光程差是 w, l 的三阶以上小量. 当 $F_{20}=0$ 时, 对于具有不同 w 的各个 P 点, 所有 APB 的光程差近似相等, 即可以将从 A 点发出的, 在子午线方向发散的光束汇聚到 B 点. 同样, $F_{02}=0$ 为实现弧矢方向聚焦的条件.

3.2.3 球面和超环面反射镜

球面和超环面反射镜是最常用的曲面反射镜. 取如图 3.5 的坐标系, 曲率半径为 R_c 的球面镜方程为 $(u-R_\mathrm{c})^2+w^2+l^2=R_\mathrm{c}^2$, 所以 O 点附近的球面满足

$$u=R_\mathrm{c}-\sqrt{R_\mathrm{c}^2-w^2-l^2}=\frac{1}{2R_\mathrm{c}}w^2+\frac{1}{2R_\mathrm{c}}l^2+\frac{1}{4R_\mathrm{c}^3}w^2l^2+\frac{1}{8R_\mathrm{c}^3}w^4+\frac{1}{8R_\mathrm{c}^3}l^4+o(5) \tag{3.17}$$

与式 (3.9) 对比可知对于球面镜,

$$\begin{aligned}
&a_{20}=a_{02}=\frac{1}{2R_\mathrm{c}}\\
&a_{22}=\frac{1}{4R_\mathrm{c}^3}\\
&a_{40}=a_{04}=\frac{1}{8R_\mathrm{c}^3}\\
&a_{12}=a_{30}=0
\end{aligned} \tag{3.18}$$

球面方程的另一个解 $u=R_\mathrm{c}+\sqrt{R_\mathrm{c}^2-w^2-l^2}$ 为远离 O 点的球面. 在 $z=z'=0$ 时, 子午线和弧矢方向的二阶聚焦条件分别为

$$\begin{aligned}
&F_{20}=\frac{1}{r}\cos^2\alpha+\frac{1}{r'}\cos^2\beta-\frac{1}{R_\mathrm{c}}(\cos\alpha+\cos\beta)=0\\
&F_{02}=\frac{1}{r}+\frac{1}{r'}-\frac{1}{R_\mathrm{c}}(\cos\alpha+\cos\beta)=0
\end{aligned} \tag{3.19}$$

考虑到对于反射镜有 $\alpha=-\beta$, 上述两个条件分别可以表示为

$$\begin{aligned}
&\left(\frac{1}{r}+\frac{1}{r'}\right)\frac{\cos\alpha}{2}=\frac{1}{R_\mathrm{c}}\quad(\text{子午线方向})\\
&\left(\frac{1}{r}+\frac{1}{r'}\right)\frac{1}{2\cos\alpha}=\frac{1}{R_\mathrm{c}}\quad(\text{弧矢方向})
\end{aligned} \tag{3.20}$$

以上两聚焦条件不可能同时满足.

另一个实现球面镜二阶聚焦 ($F_{20}=F_{02}=0$) 的条件是

$$\begin{aligned}
&r=\infty,\quad r'=\frac{1}{2}R_\mathrm{c}\cos\alpha\quad(\text{子午线方向})\\
&r=\infty,\quad r'=\frac{R_\mathrm{c}}{2\cos\alpha}\quad(\text{弧矢方向})
\end{aligned} \tag{3.21}$$

被称为沃兹沃斯配置(Wadsworth mounting). $r=\infty$ 意味着在沃兹沃斯配置时, 光源点距离球面镜非常远, 这个条件非常符合同步辐射光束线的实际情况. 此时同样, 两聚焦条件不可能同时满足.

对于超环面镜, 如图 3.3 所示, 在子午线和弧矢方向具有不同的曲率半径 R 和 ρ, 对应的

$$
\begin{aligned}
&a_{20} = \frac{1}{2R}, \quad a_{02} = \frac{1}{2\rho} \\
&a_{22} = \frac{1}{4R^2\rho} \\
&a_{40} = \frac{1}{8R^3}, \quad a_{04} = \frac{1}{8\rho^3} \\
&a_{12} = a_{30} = 0
\end{aligned} \tag{3.22}
$$

对应的在子午线方向和弧矢方向的二阶聚焦条件分别为

$$
\begin{aligned}
&\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'}\right)\frac{\cos\alpha}{2} = \frac{1}{R} \quad \text{(子午线方向聚条件)} \\
&\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'}\right)\frac{1}{2\cos\alpha} = \frac{1}{\rho} \quad \text{(弧矢方向聚集条件)}
\end{aligned} \tag{3.23}
$$

当选取 $\dfrac{\rho}{R} = \cos^2\alpha$ 时, 可以在子午线方向和弧矢方向得到统一的聚焦点. 对于曲面形状更复杂的椭球反射镜和抛物面反射镜的详细介绍, 可以参见文献 [1].

3.2.4 面形误差对聚焦的影响

面形误差的来源有两种, 其一是加工与安装时造成的, 其二是由于热负载使镜面温度升高而产生的. 虽然从纯粹理论上考虑, 超环面等非球面曲面反射镜 (光栅) 具有更小的像差, 但是, 由于平面和球面光学元件具有较高的加工精度, 其高对称性使束线调整的精度更容易得到保证, 在实际应用中, 常常采用平面和球面光学元件. 随着同步辐射光源技术的提高, 可以得到更高的光通量和更小的发射度, 随之而来的是光学元件单位面积热负载的急剧增大, 这种状况使得热负载引起的面形误差成为越来越需要注意的因素.

面形误差对于子午线方向聚焦和弧矢方向聚焦具有不同程度的影响. 图 3.6 可以清楚地说明其影响程度的差异. 设入射光对光学面的掠射角为 θ. 对于子午线方向聚焦, 面形误差的影响可以用图 3.6(a) 来说明. 若光学面法线方向变化 δ, 则出射光方向改变 2δ, 光学像的位移

$$
\Delta S_{\text{子午线}} = r'2\delta + o(2) \approx r'2\delta \tag{3.24}
$$

对于弧矢方向聚焦, 面形误差的影响可以用图 3.6(b) 来说明. 此时, 若光学面法线方向变化 γ, 则出射光方向改变 2γ, 但是, 此时, 光学像在弧矢方向的位移仅为

$$
\Delta S_{\text{弧矢}} = r' \sin\theta 2\gamma \tag{3.25}
$$

通常, 掠射角是个小量, 则对于相同的面形误差, 弧矢聚焦由于面形误差而引起的像发散比子午线聚焦会小很多. 若掠射角为 3°, 则 $\sin\theta = 0.05$, 弧矢聚焦的发散仅

为子午线聚焦的 5%. 在热负载很大的情况下, 由于热负载而造成的面形误差成为影响聚焦性能的主要因素, 使用弧矢聚焦可以大大降低热负载的影响.

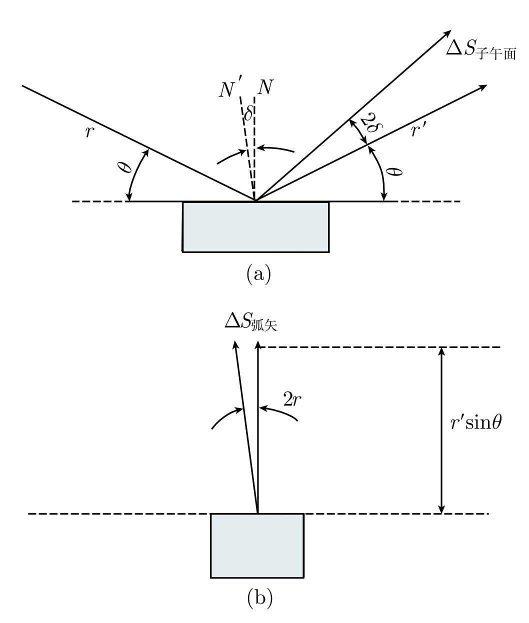


图 3.6 光学元件的面形误差对子午线方向聚焦和弧矢方向聚焦的影响

(a) 正视图; (b) 右视图

3.2.5 双反射镜系统

单反射镜系统总是会有像差, 为了减小像差, 多枚反射镜的组合往往是需要的. 因为对于同步辐射束线常用的能量范围, 反射镜的反射率不是很高, 为了不显著地降低光强, 双反射镜系统是唯一可以被接受的. 下面介绍两个著名的双反射镜系统, KB(Kirkpatirck-Baes)[2] 和 Namioka[3] 双反射镜系统.

原始的 KB 双反射镜系统的思想是用两个柱面镜代替超环面镜进行二维方向的聚焦, 可以完全隔离两个方向间的影响. 由于柱面镜加工较困难, 现在的 KB 双反射镜系统大多采用双球面镜, 此时两个方向有微弱耦合. 对于同步辐射束线, 采用双镜系统取代单超环面镜有一个重要的优点, 那就是可以避免热负载造成的反射镜形变对束线性能的影响. KB 双反射镜系统的结构见图 3.7. 第一个反射镜承担较大的热负载并进行水平方向的聚焦, 其聚焦点在样品点. 热形变造成的散焦只会对在样品点的光斑大小造成影响, 不会影响光束线的能量分辨率和总光强. 第二个反射镜进行竖直方向的聚焦, 其聚焦点在单色器的入射狭缝处, 其聚焦误差对光束线的能量分辨率及总光强具有决定性的影响. 经过第一反射镜的吸收, 第二反射镜的热负载和热形变将大幅度降低, 从而可以保证其聚焦性能. 对于 KB 双反射镜系统,

最重要的是, 第一反射镜可以补偿光束线剩余部分的像散 (astigmatism).

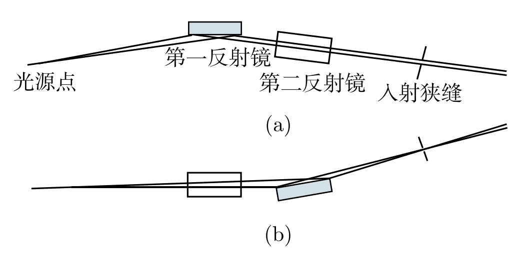


图 3.7　KB 双反射镜系统

(a) 俯视图; (b) 侧视图

Namioka 双球面镜系统可以大幅度地去除慧差 (coma) 和球差. 图 3.8 显示了 Namioka 双球面镜系统的结构. 第一球面反射镜将光源点成像在双反射镜中央, 第二球面反射镜将此像再一次成像到单色器的入射狭缝处. 第一像的像差被第二反射镜所补偿. 第一反射镜的聚焦条件是

$$\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_1'}\right)\frac{\cos\theta_1}{2}=\frac{1}{R_1} \tag{3.26}$$

式中, r_1 和 r_1' 分别为光源点和中间聚焦点到第一反射镜中心的距离; θ_1 和 R_1 为入射角及第一反射镜半径. 第一反射镜的缩小率为 $M_1=\dfrac{r_1'}{r_1}$. 第二反射镜具有类似的关系. 系统的总缩小率 $M=M_1M_2$.

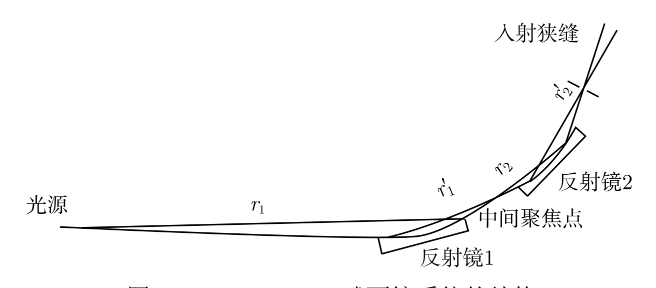


图 3.8　Namioka 双球面镜系统的结构

光源点经球面反射镜 1 聚焦在中间聚焦点上, 球面反射镜 2 将中间聚焦点再成像到单色器的入射狭缝处

当第二反射镜和第一反射镜的位置满足

$$r_2=r_1'\frac{\tan\theta_1}{\tan\theta_2}\frac{(1-M_1^2)M_2^2}{M_2^2-1} \tag{3.27}$$

时, 系统的一些像差, 尤其是慧差可以通过两个反射镜的相互补偿而大幅度减小. Namioka 系统的另一个优点是可以在中间聚焦点处放置光阑, 以去除杂散光的影

响. Namioka 系统的缺点是两个球面反射镜的相对位置是严格关联的, 有时会带来设计的不便.

3.2.6 波带片

反射镜只能将光斑聚焦到微米量级. 扫描显微、微区分析等应用常常需要纳米量级的光斑, 目前唯一的解决方案是采用波带片作为聚焦元件. 波带片的聚焦原理基于光的波动性所引起的衍射效应. 如图 3.9 所示, 波带片由交错的透明和不透明的同心圆环组成, 如果第 n 个圆环的内半径为 r_n, 且

$$r_n^2 = nf\lambda \tag{3.28}$$

式中, λ 为光波长. 对于从 A 到 B 通过第 n 个圆环的光, 光程为

$$l_n = \sqrt{a^2 + r_n^2} + \sqrt{b^2 + r_n^2} = a\sqrt{1 + \left(\frac{r_n}{a}\right)^2} + b\sqrt{1 + \left(\frac{r_n}{b}\right)^2} \tag{3.29}$$

在近轴近似 $(r_n \ll a; r_n \ll b)$ 下, 将式 (3.28) 代入式 (3.29), 有

$$l_n \approx a\left[1 + \frac{1}{2}\left(\frac{r_n}{a}\right)^2\right] + b\left[1 + \frac{1}{2}\left(\frac{r_n}{b}\right)^2\right] = a + b + \frac{r_n^2}{2}\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b}\right) = a + b + \frac{nf\lambda}{2}\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b}\right) \tag{3.30}$$

只有在

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f} \tag{3.31}$$

时, 通过所有透明圆环 $(n = 2, 4, 6, \cdots)$ 的光的光程差是波长的整数倍, 它们将干涉相长. 故波带片可以将 A 处出发的波长为 λ 的光束汇聚到 B 处, 且距离关系满足式 (3.31). 也可以从另一个角度来理解波带片的工作原理. 可以把波带片看作是一种变间距光栅, 越靠外, 光栅间距越小, 具有越大的衍射角 (折射角). 以式 (3.28) 所示的关系改变光栅的间距, 则折射角的改变正好使所有的折射光具有与光轴相同的交点, 从而实现光束的聚焦. 关于光栅衍射的详细讨论, 请参见 3.3.1 节. 通常的聚光元件, 如反射镜等运用的是几何光学原理 (入射角等于反射角), 焦距是唯一的. 一束光经光栅衍射后, 衍射光方向不是唯一的, 不同阶数的衍射具有不同的衍射角 (图 3.10). 波带片的基础是光的衍射, 使波带片具有与普通的聚光元件不同的独特性质. 当

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f/m} \tag{3.32}$$

时, 则通过所有透明圆环的光的光程差是波长的 m(整数) 倍, 同样满足干涉相长条件. 所以, 对于一个波带片, 其焦距不是唯一的, 具有 $f, f/2, f/3, \cdots$ 的焦距, 分别对应于其 1 阶, 2 阶, 3 阶 $\cdots\cdots$ 衍射. 其结果是, 一束平行入射光经过波带片后会

汇聚到不同的焦点上. 为了得到好的聚焦效果, 必须使用光阑除去由其他阶衍射造成的本底光. 因为波带片的聚焦原理基于光的衍射现象, 聚焦光斑的最小尺寸受衍射极限限制. 如果波带片圆环总数为 N, 最外圈圆环的宽度 $\Delta r = r_N - r_{N-1}$, 则聚焦斑最小直径 $d_0 = 1.22\Delta r$.

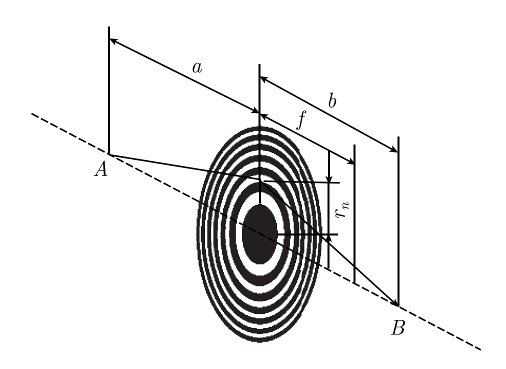


图 3.9　波带片的聚焦

目前的技术可以做出最外圈圆环宽度为几十纳米的波带片, 可以得到几十纳米直径的最小聚焦光斑. 和通常的基于衍射的光学元件一样, 波带片也会有色差, 如果要求色差造成的像散与衍射极限造成的像散相当, 则入射光的波长分散 $\Delta\lambda$ 需要满足, $\dfrac{\Delta\lambda}{\lambda} < \dfrac{1}{N}$.

因为一束入射光会产生不同阶数的会聚光, 对于某种阶数的汇聚, 波带片的传输效率达不到 100%. 如上所述的由透明和不透明圆环交替组成的波带片被称为振幅型波带片. 由于不透明部分要吸收掉一半的光强, 其效率会进一步降低. 对于振幅型波带片, 其 1 阶汇聚的理论传输效率极限仅为 10% 左右. 位相型波带片由相互交替的两种圆环构成, 光透过两种圆环后的相位差为 180°, 这样, 透过所有圆环的光都是干涉相长的. 位相型波带片 1 阶汇聚的理论传输效率极限可以被提高到 40%. 由于 X 射线的高穿透性, 几乎所有的 X 射线波带片都采用位相型. 因为波带片总会对 X 射线有一定的吸收, 实际的 X 射线位相型波带片 1 阶汇聚传输效率为 20%～30%. 为了使 180° 的位相移动能够在比较薄的波带片中实现, 通常使用高密度的钽、金等重元素来制造 X 射线波带片. 如果使用钽, 对于 10keV 的 X 射线, 为了实现 180° 相位差, 需要钽的厚度为 2.6μm. 如果需要 100nm 的聚焦光斑, 则最外圈的圆环宽度必须小于 100nm, 也就是说需要做厚度和宽度比为 20 以上的构造. 目前最常用的波带片制造技术是电子束光刻技术. 对于软 X 射线, 波带片厚度可以薄一些, 最外圈圆环宽度可以小到 15nm.

3.3 光栅单色器及其束线

3.3.1 光栅衍射及相应的费马原理

对于真空紫外和软 X 射线, 由于其波长为 10～100nm, 远大于晶体的晶格常数, 通常通过人造光栅对其进行单色化. 对于图 3.10 的几何配置, 衍射增强的条件为

$$d(\sin\alpha + \sin\beta) = m\lambda \tag{3.33}$$

式中, 入射角 α 和衍射角 β 值的符号同样采用如图 3.4 的定义, 当 α 和 β 在光栅法线的两边时具有相反的符号; λ 为光波长; d 为光栅周期长度; m 为衍射阶数, 是一个整数.

从图 3.10 可以看出, 对于一束入射光, 可以有无穷多的衍射光, 零阶衍射对应于反射光. 为了使费马原理也可以应用到衍射过程, 只需将光程重新定义, 附加一项 $m\lambda x_O/d$. 这里, x_O 如图 3.10 所示, 是光线与光栅交点处的坐标, X 轴与光栅刻线相垂直.

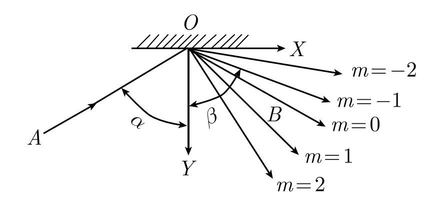


图 3.10 光栅的衍射

对于图 3.10 中光线 AOB, 光程为

$$\begin{aligned} F &= (AO) + (OB) + m\lambda x_O/d \\ &= \sqrt{(x_A - x_O)^2 + (y_A - y_O)^2} + \sqrt{(x_\mathrm{B} - x_O)^2 + (y_B - y_O)^2} + m\lambda x_O/d \end{aligned} \tag{3.34}$$

光程取极值的条件是 $\dfrac{\partial F}{\partial x_O} = 0$, 即

$$-\frac{x_A - x_O}{(AO)} - \frac{x_B - x_O}{(OB)} + m\lambda/d = -\sin\alpha - \sin\beta + m\lambda/d = 0 \tag{3.35}$$

就是熟知的衍射定律. 对于光栅的费马原理可以表达为: 对一条特定的光路径 AOB, 如果 $(AO) + (OB) + m\lambda x_O/d$ 是极值, 则 AOB 是一个可能的路径.

严格地说, 式 (3.33) 仅当光栅有无穷多的周期时才成立. 当周期数 N 为有限值时, 对于一定入射角和衍射角的衍射光波长不再是定值, 其分布宽度[4]

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{1}{mN} \tag{3.36}$$

图 3.11 展示了常用的光栅截面形状, 包括层状 (lamellar)、闪耀 (blazed) 和正弦 (sinusoidal) 光栅.

如果把光栅做成如图 3.12 所示的一组斜面, 并使满足衍射条件的入射与衍射光在这些斜面上同时满足反射条件, 即 $|\alpha'| = |\beta'|$, 则在各个斜面上的反射光在反射

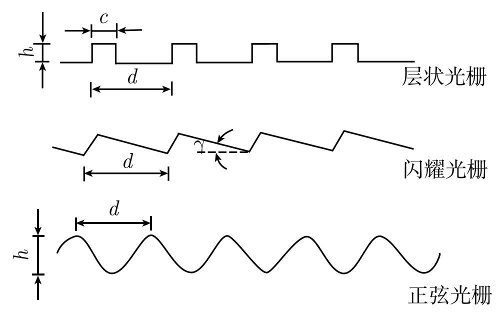


图 3.11　常用的光栅截面形状

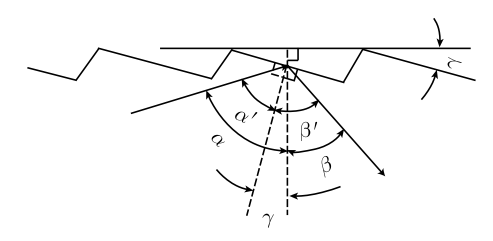


图 3.12　闪耀光栅原理

效率最大的方向, 其相位差同时满足干涉相长条件, 这样得到的衍射光栅有很高的衍射效率, 称为闪耀光栅. 如果各个斜面的法线与光栅基板法线的夹角为 γ , 则闪耀条件要求 (注意角度正负号的定义)

$$\begin{aligned} -\alpha' &= |\alpha'| = |\alpha| - |\gamma| = -\alpha + \gamma \\ \beta' &= \beta + |\gamma| = \beta - \gamma \\ -\alpha' &= |\alpha'| = |\beta'| = \beta' \end{aligned} \tag{3.37}$$

从而得到 $\alpha + \beta = 2\gamma$. 代入衍射公式, 可以得到

$$\begin{aligned} m\lambda &= d(\sin\alpha + \sin\beta) = 2d\sin\left(\frac{\alpha+\beta}{2}\right)\cos\left(\frac{\alpha-\beta}{2}\right) \\ &= 2d\sin\gamma\cos(\alpha-\gamma) = 2d\sin\gamma\cos\alpha' \end{aligned} \tag{3.38}$$

图 3.13 展示了 600 线/mm 闪耀光栅和正弦光栅对不同光子能量的理论衍射效率. 可以看出, 闪耀光栅具有更高的效率.

像反射镜一样, 光栅面可以是平面, 球面和非球曲面. 曲面光栅可以同时完成单色和聚焦的功能, 从而可以省去聚焦反射镜, 以减少光强损失. 事情往往有得就会有失. 相对于平面光栅, 由于曲面光栅同时完成两项功能, 其可以覆盖的能量范围通常较窄.

和反射镜一样, 曲面光栅的光学特性可以通过改进的费马原理进行研究. 在图 3.14 的坐标系中, 设光栅刻槽平行于 Z 轴. 如果光栅表面满足方程 $u=\sum\limits_{i=0}^{\infty}\sum\limits_{j=0}^{\infty}a_{ij}w^i l^j$,

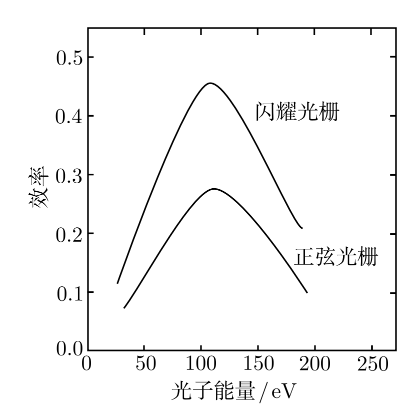


图 3.13　闪耀光栅和正弦光栅衍射效率的比较

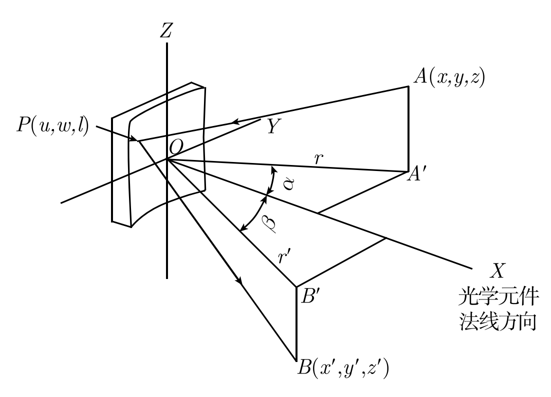


图 3.14　研究曲面光栅光学特性的坐标系

并且 YZ 平面与光栅曲面在 O 点相切, 有 $a_{00}=a_{10}=a_{01}=0$. 另假设 XY 平面是光栅的对称面, 则对于奇数 k, $a_{ik}=0$. 根据改进的费马原理, APB 路径的光程

$$\begin{aligned}F&=\sqrt{(x-u)^2+(y-w)^2+(z-l)^2}+\sqrt{(x'-u)^2+(y'-w)^2+(z'-l)^2}+wm\lambda/d\\&=F_{00}+wF_{10}+lF_{01}+\frac{1}{2}w^2F_{20}+wlF_{11}+\frac{1}{2}l^2F_{02}\\&\quad+\frac{1}{6}F_{30}w^3+\frac{1}{2}F_{21}w^2l+\frac{1}{2}F_{12}wl^2+\frac{1}{6}F_{03}l^3+\cdots\\&=F_0+F_1\end{aligned}\tag{3.39}$$

式中

$$\begin{aligned}F_0&=F_{00}+wF_{10}+lF_{01}\\F_1&=\frac{1}{2}w^2F_{20}+wlF_{11}+\frac{1}{2}l^2F_{02}+\frac{1}{6}F_{30}w^3+\frac{1}{2}F_{21}w^2l+\frac{1}{2}F_{12}wl^2+\frac{1}{6}F_{03}l^3+\cdots\\F_{10}&=\frac{m\lambda}{d}-\sin\alpha\left(1+\frac{z^2}{r^2}\right)^{-1/2}-\sin\beta\left(1+\frac{z'^2}{r'^2}\right)^{-1/2}\end{aligned}\tag{3.40}$$

仅 F_{10} 项与反射镜的不同, 其他所有各项都有如式 (3.12) 所示的相同表达式. 首先, 研究从固定点 A 出发, 经过光栅中心 O 的光线, 其衍射线 OB 所应满足的条件. 根据费马原理, 光程 AOB 取极值, 即光程 F 满足

$$\frac{\partial F}{\partial w}=0,\quad \frac{\partial F}{\partial l}=0 \tag{3.41}$$

将式 (3.39) 及式 (3.40) 代入, 得到

$$\begin{aligned}\frac{\partial F}{\partial w}&=F_{10}+\frac{\partial F_1}{\partial w}=0\\ \frac{\partial F}{\partial l}&=F_{01}+\frac{\partial F_1}{\partial l}=0\end{aligned} \tag{3.42}$$

当 P 点为光栅中心 O 点时, $w=l=0$, 而 F_1 是 w, l 的高于二次的多项式, 所以此时 $\dfrac{\partial F_1}{\partial w}=\dfrac{\partial F_1}{\partial l}=0$, 衍射线 OB 一定满足 $F_{10}=F_{01}=0$, 即

$$\begin{aligned}&\left(1+\frac{z^2}{r^2}\right)^{-1/2}(\sin\alpha+\sin\beta)=\frac{m\lambda}{d}\\ &\frac{z}{r}=-\frac{z'}{r'}\end{aligned} \tag{3.43}$$

式 (3.43) 反映了出射光在子午线方向满足三维形式的衍射方程, 在弧矢方向满足反射方程. 此两方程决定了衍射光的出射方向. 当 A 点位于 XY 平面, 即 $z=0$ 时, 从式 (3.43) 可以得出熟悉的衍射方程 $d(\sin\alpha+\sin\beta)=m\lambda$.

3.3.2　光栅单色器理论

首先讨论图 3.15 所示的球面光栅的罗兰聚焦. 对曲率半径为 R_c 的球面光栅, 取图 3.14 的坐标系, 当 S_i 点在 XY 平面内时, $z=0$, 从式 (3.43) 可知对应的 $z'=0$. 从式 (3.12) 可以看出, 此时 $F_{11}=0$. 当 S_i 和 S_d 点在图 3.15 所示的罗兰圆上时, 有 $r_\mathrm{i}=R_\mathrm{c}\cos\theta_i, r_\mathrm{d}=R_\mathrm{c}\cos\theta_\mathrm{d}$, 则由式 (3.12) 和式 (3.18) 可以得出

$$F_{20}=\frac{\cos^2\theta_\mathrm{i}}{r_\mathrm{i}}+\frac{\cos^2\theta_\mathrm{d}}{r_\mathrm{d}}-\frac{1}{R_\mathrm{c}}(\cos\theta_\mathrm{i}+\cos\theta_\mathrm{d})=0 \tag{3.44}$$

可以实现子午线方向二阶聚焦. 需要注意的是, 此时

$$F_{02}=\frac{1}{r_\mathrm{i}}+\frac{1}{r_\mathrm{d}}-\frac{1}{R_\mathrm{c}}(\cos\theta_\mathrm{i}+\cos\theta_\mathrm{d})\neq 0 \tag{3.45}$$

不能同时实现弧矢方向的二阶聚焦.

另一个实现球面光栅子午线方向二阶聚集 ($F_{20}=0$) 的条件是

$$r_\mathrm{i}=\infty,\quad r_\mathrm{d}=\frac{R_\mathrm{c}\cos^2\theta_\mathrm{d}}{\cos\theta_\mathrm{i}+\cos\theta_\mathrm{d}} \tag{3.46}$$

被称为沃兹沃斯配置. $r_\mathrm{i} = \infty$ 意味着在沃兹沃斯配置时, 光源点距离球面光栅非常远. 对于同步辐射光束线, 由于辐射防护的要求, 实验站远离发光点, 非常符合沃兹沃斯配置条件. 在这种情况下, 如果直接采用罗兰圆配置, 由于光源点距离光栅非常远, 实验站与光栅间距离也必须非常远. 由于实验大厅的空间限制, 不可能将实验站与光栅的距离拉开, 通常需要在罗兰圆单色器前安置聚焦元件将同步辐射光源点成像在罗兰圆上, 即图 3.15 所示的 S_i 点. 前置聚焦元件的引入, 不可避免地会产生光强损失. 若采用沃兹沃斯配置, 光源点与光栅间距离可以非常远, 可以直接将同步辐射光源点作为单色器系统的光源点. 同步辐射储存环中电子束的尺寸非常小, 现代加速器技术已经可以使束团的稳定性足够高, 以同步辐射光源点为单色器的物点, 采用沃兹沃斯聚焦条件可以不使用前级聚焦元件及入射狭缝, 从而大大提高束线的光传输效率.

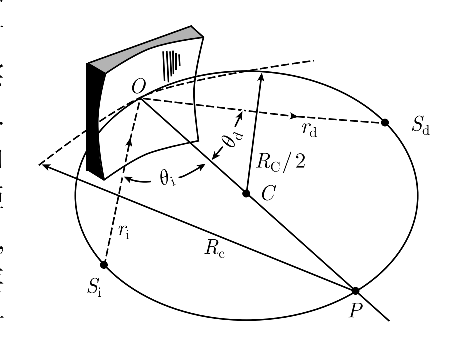


图 3.15 球面光栅的罗兰聚焦

罗兰圆的直径 OP 的长度等于球面光栅的曲率半径. 罗兰圆与球面光栅在 O 点相切, 即 OP 垂直于球面并穿过点 O; S_i 和 S_d 分别是物点和像点; r_i 和 r_d 为对应的物距和像距; θ_i 和 θ_d 为入射角和衍射角

对于球面光栅弧矢聚焦方程

$$F_{02} = \frac{1}{r_\mathrm{i}} + \frac{1}{r_\mathrm{d}} - \frac{1}{R_\mathrm{c}}(\cos\theta_\mathrm{i} + \cos\theta_\mathrm{d}) = 0 \tag{3.47}$$

的两个对应于罗兰圆和沃兹沃斯配置的解分别为

$$r_\mathrm{i} = \frac{R_\mathrm{c}}{\cos\theta_\mathrm{i}}, \quad r_\mathrm{d} = \frac{R_\mathrm{c}}{\cos\theta_\mathrm{d}} \tag{3.48}$$

和

$$r_\mathrm{i} = \infty, \quad r_\mathrm{d} = \frac{R_\mathrm{c}}{\cos\theta_\mathrm{i} + \cos\theta_\mathrm{d}} \tag{3.49}$$

此时对应的 F_{20} 均不为零. 所以, 对于球面光栅 (球面镜), 不管是罗兰圆还是沃兹沃斯配置, 在子午线和弧矢方向没有相同的聚焦点. 这就是需要超环面反射镜和光栅的根本原因. 超环面与球面的最大区别, 或者说超环面的主要特征, 是在子午线方向和弧矢方向可以取不同的曲率半径. 如果这两个曲率半径选择合适, 在子午线和弧矢方向可以得到统一的聚焦点.

3.3.3 光栅单色器的像差及能量分辨率

现在讨论由于像差引起的能量分辨率. 在以下的计算中, 略去 3 阶以上小量. 如图 3.16 所示, 对光源点 A, 设 $z = 0$, 从 A 点出发经过 O 点的光线经光栅衍射到

达 B 点, AO 长为 r_0,OB 长为 r_0', AO 和 OB 与 x 轴的夹角分别为 α 和 β_0. 设 B 点的位置满足衍射条件和子午线方向二级聚焦条件, 即 $F_{10}=F_{01}=F_{20}=0$, 则从式 (3.43) 可知, 此时 B 点满足 $z_0'=0$. 沿 B 点做垂直于 OB 线的平面, 通常称为高斯面. 对于相同能量的入射光子, 当 P 点离开 O 点后, A 在高斯面上的像点 C 也会离开 B 点, 这种效应称之为像差. 做从 C 点出发向 xy 平面的垂线, 与 xy 平面交于 C' 点, 记 OC' 长度为 r', CC' 长度为 z'(为了强调 z' 是小量, 我们记 $z'=\delta z$), OC' 与 x 轴和 OB 线间的夹角分别为 β 和 $\delta\beta$, 则有

$$
\begin{aligned}
&\beta=\beta_0+\delta\beta\\
&\frac{z'}{r'}=\frac{\delta z}{r_0'/\cos\delta\beta}=\frac{\delta z}{r_0'}\cos\delta\beta\\
&\quad=\frac{\delta z}{r_0'}\left(1-\frac{1}{2}(\delta\beta)^2+o(3)\right)=\frac{\delta z}{r_0'}+o(3)\approx\frac{\delta z}{r_0'}
\end{aligned}
\tag{3.50}
$$

在以上的讨论中, 假设 δz 和 $\delta\beta$ 都是一级小量, 从下面的讨论 (见式 (3.64)) 可以知道, 在满足子午线方向二级聚焦的条件下, 实际上 $\delta\beta$ 是二阶小量.

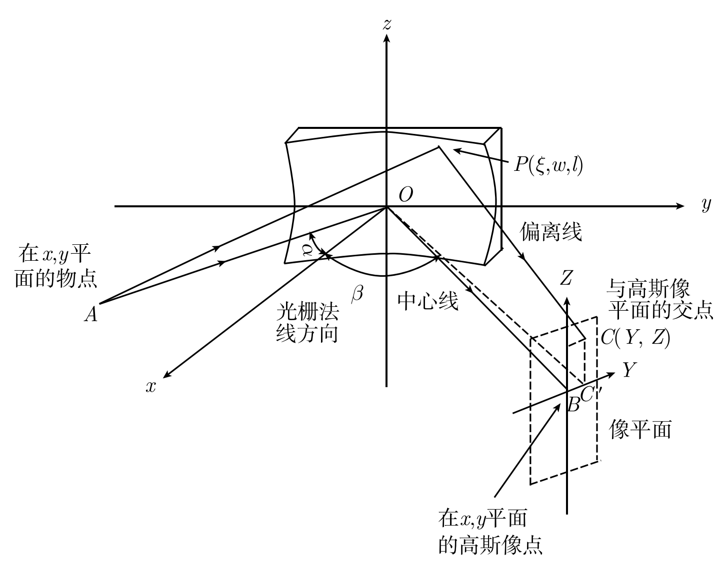


图 3.16　讨论光栅单色器能量分辨率的坐标系

xyz 为固定在光栅上的坐标系. YZ 平面垂直于 OB 线

下面运用费马原理讨论像差的大小. 由费马原理, C 点需满足

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial F}{\partial w}=0\\
\frac{\partial F}{\partial l}=0
\end{aligned}
\tag{3.51}
$$

将式 (3.39), 式 (3.40) 和式 (3.12) 代入, 有

$$\frac{m\lambda}{d} - \sin\alpha - \left(1 + \frac{z'^2}{r'^2}\right)^{-1/2} \sin\beta + \frac{\partial F_1}{\partial w} = 0$$
$$-\frac{z'}{r'}\left(1 + \frac{z'^2}{r'^2}\right)^{-1/2} + \frac{\partial F_1}{\partial l} = 0 \tag{3.52}$$

考虑到 $\delta\beta$ 为二阶小量, 将式 (3.50) 代入, 可以得到

$$\begin{aligned}\left(1 + \frac{z'^2}{r'^2}\right)^{-1/2} \sin\beta &\approx \left(1 + \left(\frac{\delta z}{r_0'}\right)^2\right)^{-1/2} (\sin\beta_0 + \cos\beta_0\delta\beta + o(4)) \\ &\approx \left(1 - \frac{1}{2}\left(\frac{\delta z}{r_0'}\right)^2 + o(4)\right)(\sin\beta_0 + \cos\beta_0\delta\beta) \\ &\approx \sin\beta_0 + \cos\beta_0\delta\beta - \frac{1}{2}\sin\beta_0\left(\frac{\delta z}{r_0'}\right)^2\end{aligned} \tag{3.53}$$

$$\frac{z'}{r'}\left(1 + \frac{z'^2}{r'^2}\right)^{-1/2} = \frac{\delta z}{r_0'}\left[1 - \frac{1}{2}\left(\frac{\delta z}{r_0'}\right)^2 + o(4)\right] = \frac{\delta z}{r_0'} + o(3) \approx \frac{\delta z}{r_0'} \tag{3.54}$$

$$F_{11} = -\frac{z'}{r'^2}\left(1 + \frac{z'^2}{r'^2}\right)^{-3/2} \sin\beta \approx -\frac{\delta z}{r_0'^2}\sin\beta + o(3) \approx -\frac{\delta z}{r_0'^2}\sin\beta \tag{3.55}$$

将式 (3.53) 和式 (3.54) 代入式 (3.52), 有

$$\frac{m\lambda}{d} - \sin\alpha - \sin\beta_0 - \cos\beta_0\delta\beta + \frac{1}{2}\sin\beta_0\left(\frac{\delta z}{r_0'}\right)^2 + \frac{\partial F_1}{\partial w} = 0 \tag{3.56}$$

$$-\frac{\delta z}{r_0'} + \frac{\partial F_1}{\partial l} = 0 \tag{3.57}$$

由式 (3.57) 可以得出

$$\frac{\delta z}{r_0'} = \frac{\partial F_1}{\partial l} \tag{3.58}$$

由式 (3.55) 可以知道 wF_{11} 是二阶小量, 所以由式 (3.40) 及式 (3.12) 可得

$$\left(\frac{\delta z}{r_0'}\right)^2 = \left(\frac{\partial F_1}{\partial l}\right)^2 = (wF_{11} + lF_{02} + o(2))^2 = (lF_{02} + o(2))^2 = l^2F_{02}^2 + o(3) \approx l^2F_{02}^2 \tag{3.59}$$

注意到 $\frac{m\lambda}{d} - \sin\alpha - \sin\beta_0 = 0$, 式 (3.56) 可以简化为

$$-\cos\beta_0\delta\beta + \frac{1}{2}\sin\beta_0\left(\frac{\delta z}{r_0'}\right)^2 + \frac{\partial F_1}{\partial w} = 0 \tag{3.60}$$

光线与光栅的交点从 O 点移到 P 点后, 衍射光路径变为 PC, 将式 (3.59) 代入式 (3.60), 可知其对应的衍射角 β 与 AOB 路径对应的衍射角 β_0 的差

$$\begin{aligned}\delta\beta &= \frac{1}{\cos\beta_0}\frac{\partial F_1}{\partial w} + \frac{1}{2}\tan\beta_0\left(\frac{\partial F_1}{\partial l}\right)^2 \\ &= \frac{1}{\cos\beta_0}\left(wF_{20} + lF_{11} + \frac{1}{2}w^2F_{30} + wlF_{21} + \frac{1}{2}l^2F_{12} + o(3)\right) \\ &\quad + \frac{1}{2}\tan\beta_0(l^2F_{02}^2 + o(3))\end{aligned} \tag{3.61}$$

下面估算 $F_{20}w$ 的量级

$$\begin{aligned}F_{20}w &= \frac{w}{r}\cos^2\alpha + \frac{w}{r'}\cos^2\beta - 2a_{20}w\left(\cos\alpha + \cos\beta\right) + o(3) \\ &\approx \frac{w}{r}\cos^2\alpha + \frac{w}{r_0'}\cos\delta\beta\cos^2(\beta_0 + \delta\beta) - 2a_{20}w\left[\cos\alpha + \cos\left(\beta_0 + \delta\beta\right)\right] \\ &= \frac{w}{r}\cos^2\alpha + \frac{w}{r_0'}(\cos^2\beta_0 + o(1)) - 2a_{20}w\left[\cos\alpha + \cos\beta_0 + o(1)\right] \\ &= F_{20}^0 w + o(2)\end{aligned} \tag{3.62}$$

式中

$$F_{20}^0 = \frac{1}{r}\cos^2\alpha + \frac{1}{r_0'}\cos^2\beta_0 - 2a_{20}\left(\cos\alpha + \cos\beta_0\right) \tag{3.63}$$

在 B 点满足子午线方向聚焦条件时为零, 所以 $F_{20}w$ 为二阶小量. 考虑到 lF_{11} 为二阶小量, wlF_{21} 为三阶小量, 由式 (3.61) 可知

$$\begin{aligned}\delta\beta &= \frac{1}{\cos\beta_0}\left[wF_{20} + lF_{11} + \frac{1}{2}w^2F_{30} + \frac{1}{2}l^2F_{12} + \frac{1}{2}\sin\beta_0(l^2F_{02}^2) + o(3)\right] \\ &\approx \frac{1}{\cos\beta_0}\left[wF_{20} + lF_{11} + \frac{1}{2}w^2F_{30} + \frac{1}{2}l^2\left(F_{12} + \sin\beta_0F_{02}^2\right)\right]\end{aligned} \tag{3.64}$$

为二阶小量. 对入射路径为 AO, 衍射角为 β 的光子, 其能量将偏离 λ, 由衍射方程 (3.33) 可知 λ 的偏移量

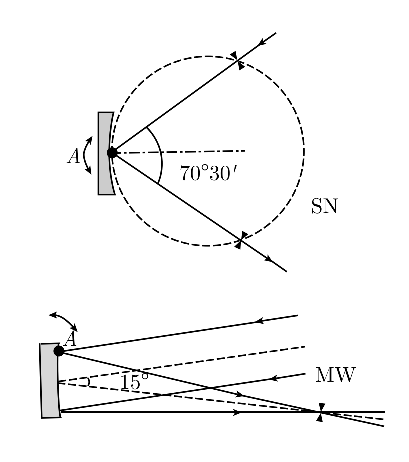
$$\Delta\lambda = \frac{d}{m}\cos\beta_0\delta\beta \approx \frac{d}{m}\left[wF_{20} + lF_{11} + \frac{1}{2}w^2F_{30} + \frac{1}{2}l^2\left(F_{12} + \sin\beta_0F_{02}^2\right)\right] \tag{3.65}$$

可以看出, 如果希望得到高的能量分辨率, 就需要 w 和 l 足够小, 即光栅的有效尺寸足够小. 对于具有一定角发散度的入射光, 就需要入射角足够小. 当光子能量小于 40eV 时, 由于光栅的反射率在小入射角时不会有显著的降低, 为了降低光栅的有效尺寸从而提高能量分辨率, 常常采用垂直入射单色器 (normal-incidence monochromator, NIM) 结构.

3.3.4　垂直入射单色器

在讲述了光栅单色器的基本理论后, 下面介绍几种著名的光栅单色器结构.

图 3.17 是常用几种 NIM 结构. 如前所述, 减小入射角可以减小光栅的有效尺寸 (即光照区域尺寸), 从而减小像差, 所以, NIM 单色器可以得到最高的能量分辨率. 由于光栅尺寸的降低, NIM 单色器光栅的造价也相对较低. 但是, 由于反射率随光子能量的增高而急剧减小, NIM 单色器只可以应用到 40eV 以下的光子能量范围. 可以看出, 在垂直入射单色器中, 入射角并不是真正地为零, 只是比较小而已. Seya-Namioka 单色器是一种简单的罗兰圆配置. 它提供了可以接受的传输率和能量分辨率. 改进的沃兹沃斯垂直单色器的光源点远离光栅. 由于不需要前置聚焦镜及入射狭缝, 沃兹沃斯单色器具有较高的传输率, 可以提供高通量单色光. 但是, 在实际应用中, 储存环中电子束流的不稳定性会影响单色器的性能. McPherson 型单色器具有相同的物距和像距, 入射光与衍射光夹角为 15°. 能量扫描需要光栅做复杂的转动与平动联动. 它具有较好的能量分辨率, 其典型值比 Seya-Namioka 型好一个量级.



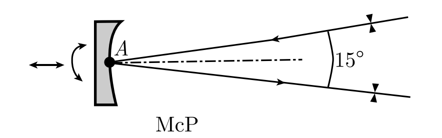


图 3.17 三种常用的垂直入射单色器结构

从上到下分别为具有 70°30′ “魔角” 的 Seya-Namioka (SN) 配置, 改进型的沃兹沃斯 (MW, Modified Wadsworth) 配置和 MacPherson (McP) 配置. A 是光栅的旋转中心. 图中简略地表示了光栅的运动形式

3.3.5 SX-700 单色器

对于能量高于 40eV 的光子, 为了得到足够的反射率, 必须采用掠入射方式. 图 3.18 表示了著名的 SX700 型单色器[5] 结构. SX700 是一个平面光栅单色器 (plane grating monochromator, PGM). 结构简单是它的最大特点. 它仅需要三个光学元件, 一个平面镜、一个平面光栅和一个聚焦镜. 平面镜和平面光栅将光源成像为一个单色化的虚像. 后置的聚焦镜将单色光束聚焦到出射狭缝. 没有入射狭缝以及光学元件数量少, 使得这种单色器具有非常高的光子传输率, 在保证较高的能量分辨率的同时, 可以得到较大的光强. 平面光栅对应于曲率半径无限大的球面镜, 对于平面光栅, 在图 3.14 坐标系中满足的方程为 $u = 0$, 即对所有的 i, j 有 $a_{ij} = 0$. 设光源点 A 满足 $z = 0$, 此时, 出射光束中心点 B 对应的 z' 由式 (3.43) 可知也为零, 此时

$$F_{20} = \frac{1}{r}\cos^2\alpha + \frac{1}{r'}\cos^2\beta \tag{3.66}$$

当 r, r' 满足

$$\frac{r'}{r} = -\left(\frac{\cos\beta}{\cos\alpha}\right)^2 = -c_{\rm ff}^2 \tag{3.67}$$

时, $F_{20} = 0$, 满足子午线方向的聚焦条件. 如果调整平面镜和平面光栅, 使入射角 α 及衍射角 β 是联立方程

$$\begin{aligned} \frac{\cos\beta}{\cos\alpha} &= -c_{\rm ff} \\ \sin\alpha + \sin\beta &= \frac{m\lambda}{d} \end{aligned} \tag{3.68}$$

的解. 则聚焦条件 ($F_{20} = 0$) 和衍射条件 ($F_{10} = 0$) 同时得到满足. 从距离光栅 r (图 3.18 中光源点) 处发出的波长为 λ 的光束, 经平面镜反射以入射角 α 到达光栅, 经光栅衍射后成为出射角为 β 的衍射光束. 此衍射光束在子午线方向聚焦到距离光栅 r'(图 3.18 中虚像) 处. 请注意, 在 SX700 中, 由平面光栅的聚焦而成的像是虚像, 所以这种聚焦不是真正意义上的聚焦, 成像方式和平面镜反射而成的虚像是一样的, 需要后置聚焦镜将光束真正地聚焦到出射狭缝.

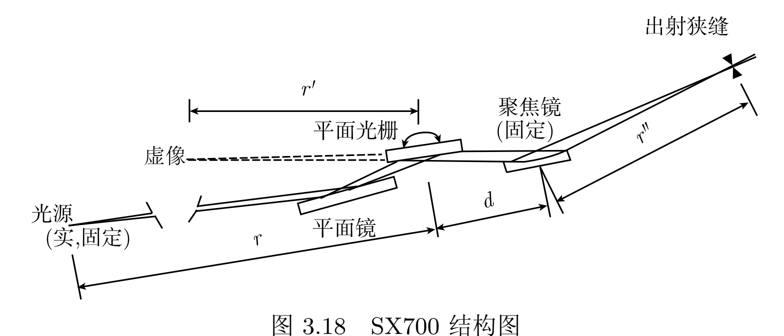


图 3.18　SX700 结构图

3.3.6　龙型单色器

为了进一步提高单色器的光子传输率, 需要光栅同时具有单色 (衍射) 及聚焦功能. 由前几节的讨论可知, 能实现的只有曲面光栅, 最理想的是超环面光栅, 在子午线和弧矢方向可以存在相同的聚焦点. 但是超环面光栅的加工非常困难. 事实上单色器的主要功能, 即单色化功能, 只需要子午线方向的聚焦就可以完成, 所以通常采用容易加工的球面光栅.

图 3.19 展示了著名的龙 (dragon) 型单色器的结构[6]. 水平方向与垂直方向的聚焦互相独立. 在水平方向, 水平聚焦镜 (horizontal focus mirror, HFM) 将光源点聚焦到样品处. 在竖直方向, 垂直聚焦镜 (vertical focus mirror VFM) 将光源点聚焦到入射狭缝处, 入射狭缝作为新的光源点被圆柱面光栅单色化并聚焦到出射狭缝. 它的最大特点是进行能量扫描时, 仅需要光栅的转动和出射狭缝的平移. 由于反射镜不需要与光栅联动, 大大减小了机械结构的复杂性, 从而提高了整个系统的稳定

性. 虽然图 3.19 的结构使用了两个前置反射镜, 但是, 如果取消入射狭缝, 直接将同步辐射光源点作为单色器的光源点, 这时, 原则上仅需要曲面光栅一个光学元件. 显然这样的设计具有最佳的光子传输效率. 使用圆柱面光学元件, 从而使水平和竖直方向的聚焦无关联是最初的龙型单色器的标志性特征. 因为 HFM 和 VFM 是圆柱面反射镜, 光源点在光栅上的像是一个长方形. 由于光栅也是圆柱面的, 水平方向光束的发散不会对分辨率造成影响, 所以可以选取非常大的水平接受角以得到较大的单色光强度. 可实现水平方向的大接受角是龙型单色器设计的精髓所在. 后来的研究发现, 龙型单色器的优点在采用球面光学元件时仍然可以保持. 由于球面面形的易加工性, 现在所有的龙型单色器都采用球面形反射镜和光栅.

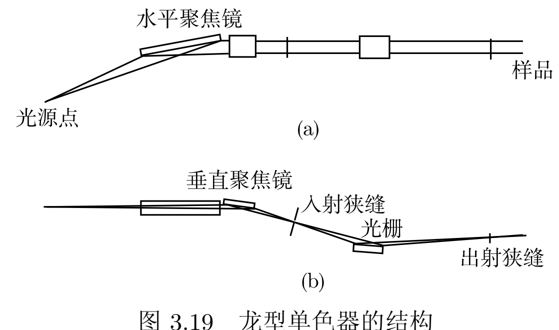


图 3.19 龙型单色器的结构

(a) 俯视图; (b) 侧视图

3.3.7 变线距光栅单色器

由于其性能的优越性, 非等线间距光栅 (varied-line-spacing grating, VLSG)[7] 越来越被广泛采用. 对于非等线间距光栅, 光程 F 可以表示为

$$\begin{aligned} F &= (AP) + (BP) + wm\lambda/d = (AP) + (BP) + wm\lambda/d \\ &= (AP) + (BP) + \frac{wm\lambda}{d_0}\frac{1}{(1 + v_1 w + v_2 w^2 + \cdots)} \\ &= (AP) + (BP) + \frac{m\lambda}{d_0}\left[w - \nu_1 w^2 + \left(\nu_1^2 - \nu_2\right) w^3 + \cdots\right] \end{aligned} \tag{3.69}$$

式中, d 为刻槽间的距离, 其值随着与光栅中心距离的改变而变化

$$d(w) = d_0(1 + v_1 w + v_2 w^2 + \cdots) \tag{3.70}$$

如果把光程 F 表示为

$$F = \sum_{i,j=0}^{\infty} \frac{1}{i!j!} M_{ij} w^i l^j \tag{3.71}$$

可得

$$M_{ij} = F_{ij} + m\lambda N_{ij}/d_0 \tag{3.72}$$

式中, F_{ij} 为式 (3.39) 中的系数, 而

$$\begin{aligned} &N_{10} = 0 \\ &N_{20} = -2v_1 \\ &N_{30} = 6(\nu_1^2 - \nu_2) \\ &\cdots\cdots \\ &N_{ij} = 0, \quad \text{当 } j \neq 0 \end{aligned} \tag{3.73}$$

对于平面 VLSG, 若 $z=0$, 则子午线及弧矢方向聚焦条件分别为

$$\begin{aligned} M_{20} &= \frac{1}{r}\cos^2\alpha + \frac{1}{r'}\cos^2\beta - 2m\lambda\nu_1/d_0 = 0 \\ M_{02} &= \frac{1}{r} + \frac{1}{r'} = 0 \end{aligned} \tag{3.74}$$

可以看到, 聚焦条件与波长有关, 所以原则上不可能在一定能量范围内都满足聚焦条件. 通常, 如果希望在一定波长范围 $[\lambda_1\ ,\ \lambda_2\ ]$ 内都有比较好的聚焦, 解联立方程式 $[M_{20}]_{\lambda=\lambda_1} = [M_{20}]_{\lambda=\lambda_2} = 0$, 即可得到

$$\frac{-r'}{r} = \frac{\lambda_1\cos^2\beta_2 - \lambda_2\cos^2\beta_1}{\lambda_1\cos^2\alpha_2 - \lambda_2\cos^2\alpha_1} \tag{3.75}$$

这样, 取 r 及 r' 满足式 (3.75) 的关系, 则在能量范围的两端可以得到完全的聚焦, 在能量范围内可以得到较好的聚焦. 与 SX700 单色器一样, 平面 VLSG 在一定条件下可以实现子午线方向聚焦, 但是, 这种聚焦是一种虚聚焦. 下面看一个具体例子. 如果光线在光栅上的偏角为 6°, 即 $\alpha-\beta=174°$, 光子波长范围为 20~40 Å, 入射光在光栅后 1m 处成虚像, 光栅中央的刻槽密度是 1200mm^{-1}, 从式 (3.75) 可以得到

$$\frac{r'}{r} = -1.0045 \tag{3.76}$$

因为 r' 与 r 的比值非常接近 -1, 满足式 (3.74) 的弧矢方向聚焦条件, 所以子午线和弧矢方向的焦点几乎重合. 由于在波长范围 $[\lambda_1, \lambda_2]$ 内, 满足式 (3.74) 聚焦条件的 r' 与 r 的比值基本保持不变, 所以, 不需要移动狭缝而只需要转动光栅就可以实现能量扫描. 由此可见, 平面 VLSG 单色器具有机械结构简单的优点. 如果选择合适的间距变化系数 $v_1, v_2, v_3, \cdots$, 像差可以被完全去除, 因此 VLSG 单色器可以有很大的接受角.

3.3.8　光栅光束线的设计

光栅光束线设计的第一步是确定光在光学元件上的入射角大小. 选取大的入射角意味着大的反射效率. 随之而来的是大的光学元件尺寸和大的像差. 对于能量

小于 40eV 的低能光束线, 由于在小的入射角时还有足够的反射率, 通常选取 NIM 方式. 对于能量高于 1keV 的高能束线, 则需要采用近乎掠入射的入射角. 决定入射角后, 下一步是确定光学元件的尺寸. 光学元件的尺寸由入射角和入射光束的发散 (束线对光源的接受角) 所决定. 最后, 需要估计像差, 面形误差等引起的能量展宽, 从而确定入射和出射狭缝的合理尺寸并决定整个束线的结构.

完成光束线的物理设计后, 需要计算各个因数对束线性能的影响, 从而确定各个可调整自由度的精度要求. 下面讨论各个自由度对光束线能量分辨的影响. 当入射和出射狭缝宽度分别为 s_1 和 s_2, 距离光栅的距离为 r 和 r' 时, 由狭缝尺寸引起的入射角及出射角的误差分别为

$$\Delta\alpha = \frac{s_1}{r}, \quad \Delta\beta = \frac{s_2}{r'} \tag{3.77}$$

而光栅面形误差 σ_{err} 引起的入射角及出射角的偏差 $\Delta\alpha = \Delta\beta = \sigma_{\text{eff}}$, 从式 (3.33) 可以得到

$$\begin{aligned}\Delta\lambda &= \frac{d}{m}(\cos\alpha\cdot\Delta\alpha + \cos\beta\cdot\Delta\beta)\\ &= \frac{d\cos\alpha}{mr}s_1 + \frac{d\cos\beta}{mr'}s_2 + \frac{d(\cos\alpha+\cos\beta)}{m}\sigma_{\text{err}}\end{aligned} \tag{3.78}$$

加上像差的影响, 总能量误差

$$\begin{aligned}\Delta\lambda =& \frac{d}{m}\left[\frac{\cos\alpha}{r}s_1 + \frac{\cos\beta}{r'}s_2 + (\cos\alpha+\cos\beta)\sigma_{\text{err}} + wF_{20}\right.\\ &\left. + lF_{11} + \frac{1}{2}w^2F_{30} + \frac{1}{2}l^2\left(F_{12} + \sin\beta_0 F_{02}^2\right)\right]\end{aligned} \tag{3.79}$$

3.3.9 真空紫外光束线的性能评价

真空紫外束线的主要指标是光强和能量分辨率. 光强的测量可以使用 IRD (International Radiation Detectors) 公司 (网址：http://www.ird-inc.com) 生产的 AXUV 硅光二极管. AXUV 硅光二极管可以测量从 7eV 到 6keV 的真空紫外和软 X 射线的绝对强度. 两个独特性质使得 AXUV 硅光二极管具有以前无法得到的稳定的高量子效率. 不像通常的 pn 结二极管, 它既没有掺杂死区又没有表面符合效应, 所以它有几乎 100%的量子效率, 对应的产生 1 个电子空穴对所需要的光子能量为 3.7eV. 由于其 3~7nm 的超薄 SiO_2 保护窗, 在 258~1240eV 的很宽光子能量范围, 可以不考虑保护窗对光子的吸收. 对于低能量的光子, 窗对光子的吸收及反射不可忽略. 图 3.20 显示了对于不同能量的光子, 在 AXUV 光二极管中产生一个电子空穴对所需要的光子能量. 详细技术资料请参见 IRD 公司网页.

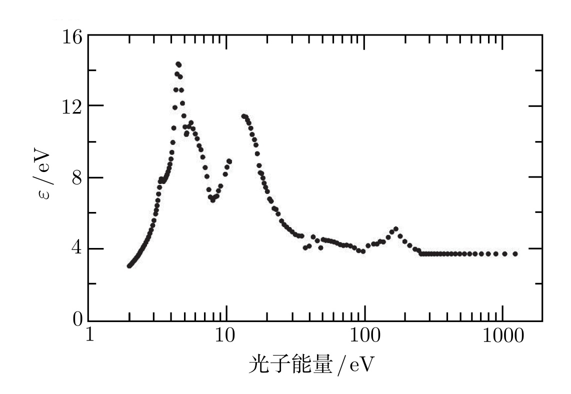


图 3.20　在 IRD 公司生产的 AXUV 硅光二极管中产生一个电子空穴对所需要的光子能量

束线能量分辨率的标度通常是通过测量惰性气体的吸收谱而完成. 利用中间闸板为窗口的特殊闸板阀 (如 VAT 公司的 01032-CE01-X) 并配用极薄的窗口可以非常简便地构建气体室进行吸收谱的测量. LUXEL公司(网址: http://www.luxel.com) 生产的窗口可以方便地安装到上述的闸板阀上并可耐受 100Pa 的压强差. 其 150nm 厚的铝窗对 20～72.5eV 的光子具有 60% 以上的透过率; 110nm 厚聚酰亚胺 (polyimide) 窗对 95 eV 以上的光子具有 45%以上的透过率.

文献 [8] 详细地介绍了对于 15.6eV、21.6eV、65.3eV、65.2eV 及 91.2eV 光子, 利用 N_2、Ne、He、Xe 及 Kr 气体的吸收谱进行能量分辨率标度的方法. 图 3.21 是 Ne $2p^6\ {}^1S_0$ - $2p^5\ {}^2P_{1/2}$ns, nd 跃迁的吸收谱. 通过拟合可以知道此时入射单色光的分布半高全宽为 5.7 meV. 此时吸收线的自然展宽非常小, 在拟合中可以不予考虑. 目前许多人在分析此类谱时仅仅测量最后能够看到的峰的半高全宽, 想当然地认为这样得到的就是入射光的能量分布半高全宽. 这样做的后果是大大高估了束线的能量分辨率. 测量图 3.21 中 17s′ 峰的半高全宽, 可以发现其值仅为 3.7meV, 远远小于正确的 5.7meV 的束线能量分辨率.

产生上述错误的原因可以用图 3.22 进行说明. 假设入射光的能量分布满足标准偏差为 σ 的高斯分布. 一系列吸收线位于 $h\nu = nD$(n 是个整数) 处, D 为吸收线间距离. 假设在各个吸收线处气体对光子的吸收系数都是相同的, 为 1, 则在光束中心能量为 x 处测得的总吸收系数

$$A = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(nD-x)^2}{2\sigma^2}\right) \tag{3.80}$$

其随 x 的变化与 D 的关系如图 3.22 所示. 当 D 大于 10σ 时, 相邻吸收线的影响可以忽略, 吸收谱的展宽与入射光的能量分布相同. 但是, 如图 3.22(a) 所示, 随着吸收线间的距离变小, 当 D 小于 5σ 后, 相邻吸收线间的影响开始显现. 其第一个

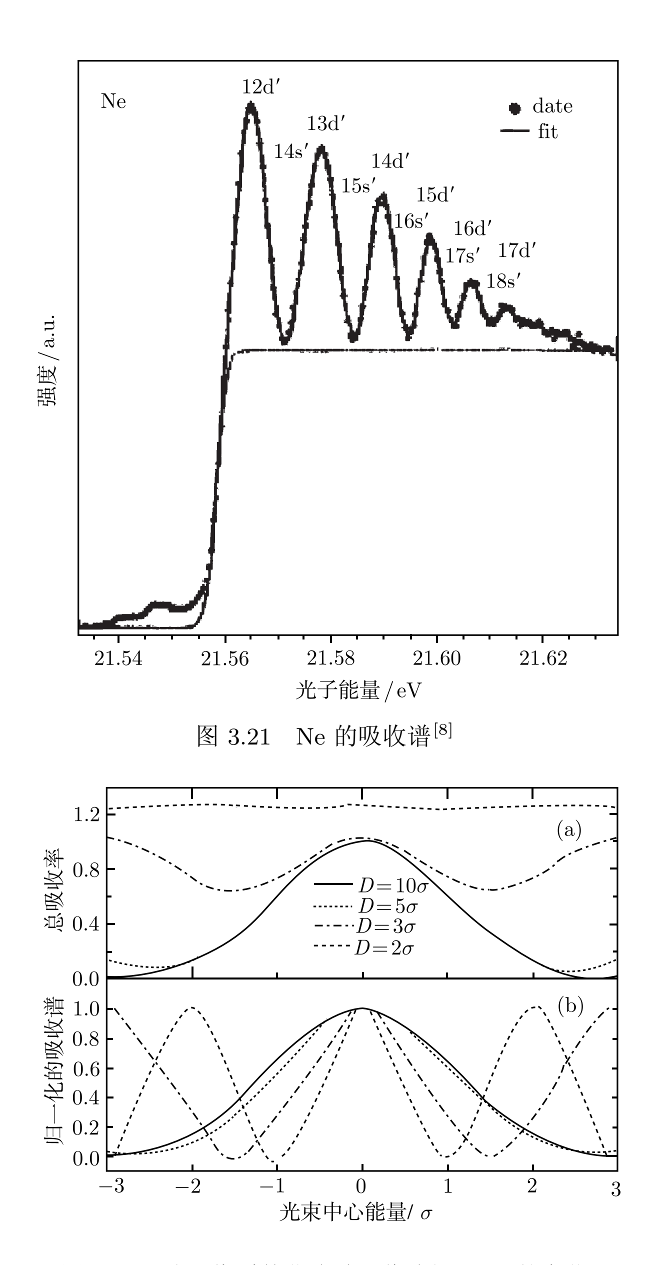


图 3.21 Ne 的吸收谱[8]

图 3.22 总吸收系数曲线随吸收线间隔 D 的变化

效应是使吸收峰的强度减弱, 相邻的吸收边距离 (相对于入射光能量的展宽 σ) 越小, 减弱效应越明显. 里德伯吸收边间距随着阶数的增高而降低, 所以入射光的能量展宽越小, 我们能看到的里德伯吸收峰就越多. 其第二个效应是吸收峰的宽度会变窄. 为了更清楚地比较变窄的程度, 在图 3.22(b) 中给出了归一化的吸收谱. 可以

看出, 当 $D = 2\sigma$ 时, 吸收谱的宽度仅为入射光分布宽度的 0.45 倍. 所以, 得出正确的束线能量分辨率的唯一方法是对测到的吸收谱进行拟合, 而不能仅仅测量最后一个可看到的吸收峰的半高全宽. 从图 3.22 还可以看出, 吸收谱的峰位是真正的吸收边位置, 不会受近邻吸收边的影响而改变. 这样, 从实测的吸收谱可以定出吸收边的位置 x_n. 由于在如此相近的能量范围内, 吸收系数不会有大的变化, 可以采用

$$A = A_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(x_n - x)^2}{2\sigma^2}\right) \tag{3.81}$$

来拟合实测的吸收谱从而得出入射单色光能量分布的标准偏差 σ.

在分析另外一些吸收谱线, 如 Xe 的 $4d_{5/2}$ - 6p 的吸收谱时, 需要考虑能级寿命引起的本征展宽. 由于能级寿命引起的谱分布是洛伦兹分布, 而入射光的能量分布是高斯分布, 通过弗格特函数 (洛伦兹函数与高斯函数的卷积) 拟合可以同时给出吸收线的本征展宽 Γ_L 和入射光能量的展宽 Γ_G. 图 3.23 给出了 Xe $4d_{5/2}$ - 6p 跃迁的吸收谱及拟合结果. 吸收谱的总展宽为 109.2meV, 其中本征展宽和入射光的能量展宽分别为 108.4meV 和 9.3meV. 所以在这里, 峰展宽的主要原因是能级寿命引起的本征展宽. 由于需要从很宽的总展宽中抽出比较窄的部分, 就要求吸收谱的质量要足够高.

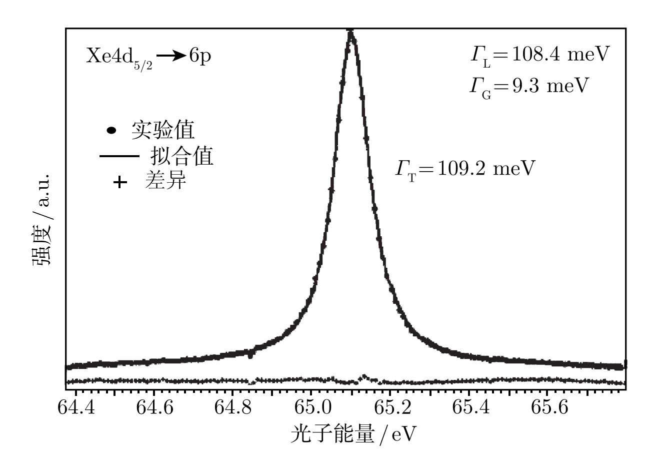


图 3.23　Xe$4d_{5/2}$ - 6p 跃迁的吸收谱[8]

3.4　晶体单色器及其光束线

3.4.1　晶体衍射理论简介

对于硬 X 射线或者 γ 射线, 因为光波长与晶体的面间距相近, 通常使用晶体对光束进行单色化, 其基本原理仍然是基于光的衍射现象. 对于 X 射线, 由于可以

穿透晶体表面深入到晶体内部, 因此, 主要起作用的不是表面各个原子的反射 X 射线之间的干涉, 而是如图 3.24 所示各个晶面的反射 X 射线之间的干涉. 满足干涉相长的条件是布拉格定律

$$2d\sin\theta = m\lambda \tag{3.82}$$

式中, θ 为入射 X 射线相对于晶面的掠射角; d 为晶面面间距; λ 为光波长; m(正整数) 为衍射阶数. 对光栅衍射, 衍射效应源于同一平面内各个光栅反射面反射光之间的干涉, 入射角可以不等于衍射角. 对于晶体衍射, 掠射角和出射角总是相等的. 其原因可以说明如下. 现在考虑位于 a 和 b 点的原子产生的散射 X 射线的相位差与掠射角 θ 和出射角 ϕ 的关系. 假设 ae 垂直于晶面, ae 与 ab 之间的夹角为 δ, 则 ab 的长度为

$$|ab| = \frac{d}{\cos\delta} \tag{3.83}$$

设 ac 和 bf 分别垂直于光的入射和出射方向, 则被 a 和 b 处原子散射的 X 射线的光程差

$$\begin{aligned}\Delta l &= |bc| - |af| = |ab|\sin(\theta+\delta) - |ab|\sin(\delta-\phi)\\ &= 2d\sin\left(\frac{\theta+\phi}{2}\right)\frac{\cos\left(\dfrac{\theta-\phi}{2}+\delta\right)}{\cos\delta}\end{aligned} \tag{3.84}$$

考虑 a 处原子散射的 X 射线和与 b 同一个晶面的其他原子 (图 3.24 中 b_1, b_2, b_3, $\cdots$ 处) 散射的 X 射线之间的光程差, 则随着原子所处位置的变化, δ 发生变化, 光程差也会变化. 当 δ 接近 $\pm\pi/2$(对应于 b_n, n 的绝对值非常大) 时, 若 $\theta \neq \phi$, 则 $\dfrac{\cos\left(\dfrac{\theta-\phi}{2}+\delta\right)}{\cos\delta}$ 趋于 $\pm\infty$(符号由 θ 和 ϕ 的相对大小所决定). 随着 n 的变化, a 原子与 b_n 原子散射的 X 射线之间, 有时干涉相长, 有时干涉相消. 只有在 $\theta = \phi$ 时, 光程差为固定值, 此时, a 原子反射的 X 射线与 b 原子所处的晶面中所有原子反射的 X 射线都具有相同的光程差, 当掠射角和出射角满足布拉格条件时, 所有晶

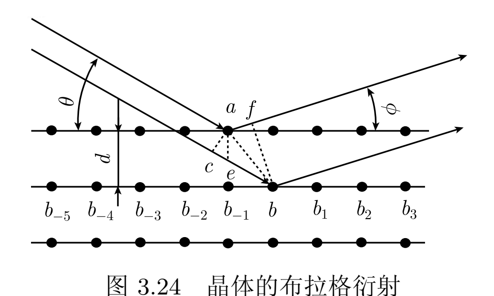


图 3.24 晶体的布拉格衍射

面中所有原子反射的 X 射线都是干涉相长的, 得到衍射光束. 所以, 通常的教科书在推导布拉格条件时, 假定掠射角等于出射角, 然后只考虑各个晶面反射 X 射线之间的干涉.

当掠射角和出射角对波长为 λ 的光子满足布拉格条件时, 波长为 $\lambda/2, \lambda/3, \cdots$ 的光子也同样满足布拉格条件, 所以, 通过晶体衍射, 虽然可以滤去其他波长的光子, 但是不能够滤掉波长为 $\lambda/2, \lambda/3, \cdots$ 的光子, 通常称这些光子是波长为 λ 的基波光子的高次谐波.

根据式 (3.82), 如果入射 X 射线为单色光, 则掠射角 (出射角) 是唯一的, 即其分布是 δ 函数. 众所周知, 严格满足 δ 函数分布的物理量是不存在的. 图 3.25 给出了 Si(111) 单晶对于 7.7 keV 光子的反射率与掠射角和出射角的关系, 通常被称为晶体的摇摆曲线, 其半高宽称为摇摆曲线宽度. 当晶体的几何表面与晶面不平行时 (图 3.25 中实线), 可以看到其掠射角和出射角的摇摆曲线不同, 掠射角有更大的分布宽度. 当晶体的几何表面与晶面平行时 (图 3.25 中虚线), 掠射角和出射角的摇摆曲线是完全相同的. 由于晶体和空气折射率的差异, 对于实际的摇摆曲线, 其掠射角和出射角的中心值相对于布拉格角有个 10s 左右的偏移. 对于 7.7keV 的光子, 当晶面与晶体几何表面相平行时, Si(111) 晶面的摇摆曲线宽度约为 7.6s.

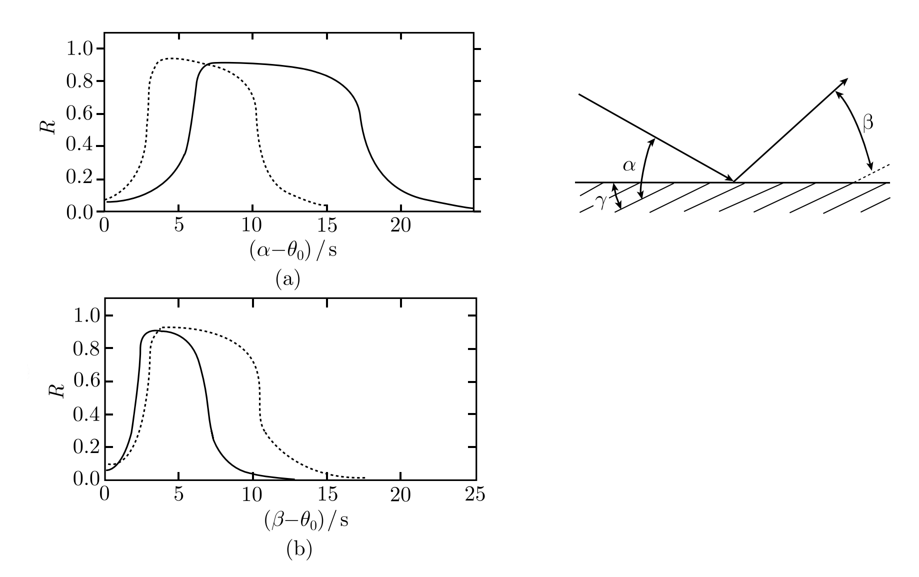


图 3.25 Si(111) 单晶对于 7.7keV 光子的反射率与掠射角 (a) 及出射角 (b) 的关系

右图为几何配置. 其中 γ 是晶体几何表面与由晶体内部原子结构所决定的衍射晶面之间的夹角. α 和 β 分别为相对于晶面的掠射角和出射角. 图中虚线和实线分别为当晶面与晶体几何表面相同 ($\gamma = 0$) 和不相同 ($\gamma \neq 0$) 时的反射率. θ_0 为满足布拉格条件时的掠射角 (出射角)

3.4.2　平晶单色器

图 3.26 给出了几种平晶单色器的配置. 图 3.26(a) 是平行双晶或称 [+, −] 配置模式. 对于平行双晶单色器, 由布拉格公式可以得到

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \cot\theta\Delta\theta \tag{3.85}$$

故光子的能量误差受入射光束的角度发散和晶体的摇摆曲线宽度所限制. 图 3-26(b) 是双晶 [+, +] 配置. 对于 [+, +] 配置, 有

$$\alpha_1 + \alpha_2 = \pi - \gamma \tag{3.86}$$

式中, γ 为两晶体晶面间夹角; α_1 和 α_2 为 X 射线对两块晶体晶面的掠射角. α_1 的增加将导致 α_2 的减少, 所以, 仅光束中心线附近的光线可以满足布拉格条件, 这样可以避免入射光束的发散对能量分辨率的影响. [+,+] 配置的缺点是进行能量扫描时, 出射光束的方向会发生变化. 图 3.26(c) 所示的四晶单色器可以解决这个问题. 目前大多数超高分辨率光束线均采用四晶单色器结构.

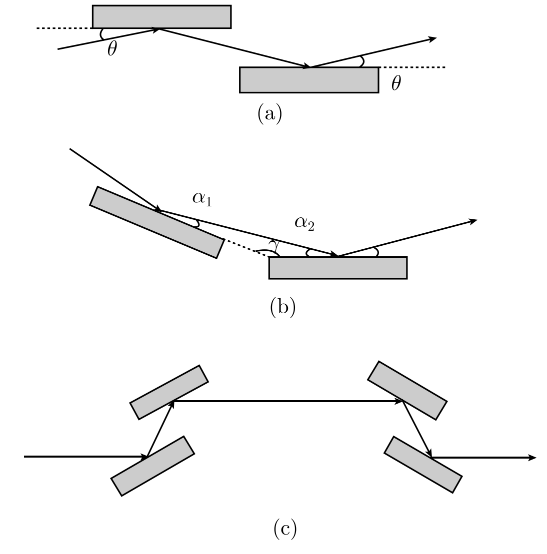


图 3.26　几种平晶单色器结构

(a) [+, −] 配置; (b) [+, +] 配置; (c) 四平晶配置

图 3.27 为典型的平行双晶单色器结构. 两个平行的晶体安装在一个转台上, 通过转台转动可以改变 X 射线对晶体的掠射角, 从而改变出射单色 X 射线的能量, 进行能量扫描. 为了精确地标度单色 X 射线的能量, 通常在转动轴上安装角度编码器进行转角的精密测量. 通过调整 a, b, c 三个支点的高度, 可以调整两个晶体间的平行度. 如果使 bc 垂直于 ab, 则可以隔离滚动 (绕 ab 轴的转动) 和投动 (绕 bc

轴的转动) 的关联. 改变 a 的高度可以调整投角而不改变滚角. 同样改变 c 的高度可以调整晶体的滚角而不影响投角.

因为两个晶体是平行的, 而且晶体对 X 射线的衍射满足掠射角等于出射角, X 射线束在两个晶体表面的掠射角相同, 且 X 射线束的传播方向在能量扫描过程中可以保持不变. 如果在能量扫描中同时平移第二块晶体, 则可以保持出射 X 射线束高度不变. 如图 3.28 所示, 转台转动后, 第一晶体 A 转到 A' 位置, 第二晶体 B 转到 B' 位置, 虽然出射 X 射线方向不变, 但是出射 X 射线高度会改变. 出射 X 射线方向及高度的固定是非常重要的, 因为在能量扫描中能保持出射 X 射线方向及高度都不变, 那么后续实验站的设备就不需要随能量扫描而移动, 可以大大减低实验站的建设难度. 当转动转台时, 同时平移晶体 2(图 3.28), 则可以使出射 X 射线高度保持不变.

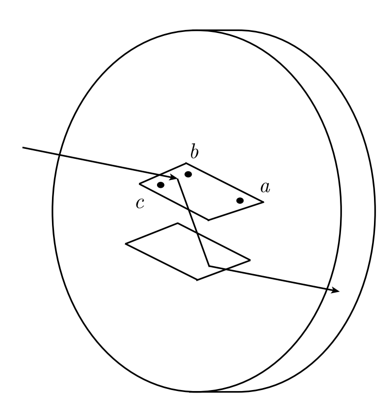


图 3.27　一个典型的双晶单色器

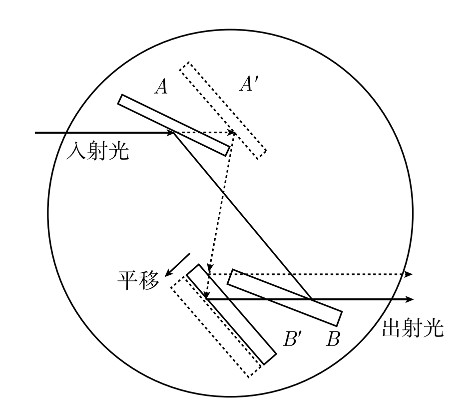
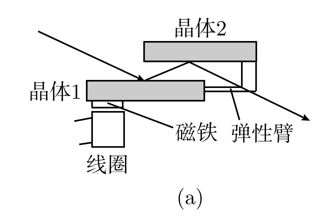


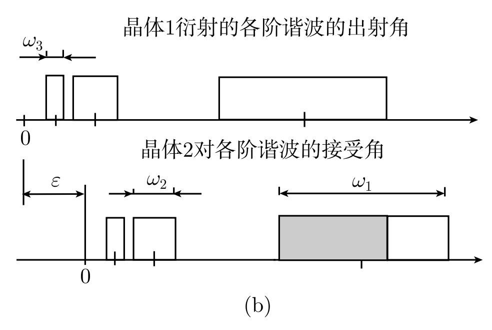
图 3.28　双平晶单色器在能量扫描过程中的运动模式

双晶单色器的高次谐波抑制可以通过使双晶有一个微小的不平行度而实现[9]. 图 3.29(b) 说明了高次谐波抑制的原理. 图中的 ω_1, ω_2 和 ω_3 分别是基波, 二次和三次谐波的摇摆曲线宽度. 如图所示, 阶数越高的高次谐波的摇摆曲线宽度越窄, 如果使晶体 2 相对于晶体 1 有微小的非平行度 ε (ε 分别小于和大于基波和高次谐波的摇摆曲线宽度), 则高次谐波对于晶体 2 的掠射角将落在摇摆曲线之外, 从而不能被晶体 2 反射. 对于基波, 虽然此时由于摇摆曲线不完全重合而造成一定的光强损失, 但是晶体 1 和晶体 2 的摇摆曲线仍然有部分的重叠, 从而得到一定的光通量. 实验发现, 当高次谐波的强度被抑制为小于 1% 总光强时, 基波的损失约为 50%. 图 3.29(a) 为实际的具有高次谐波抑制功能的双晶单色器结构. 晶体 1 和晶体 2 通过弹性臂相连接, 不平行度可以通过调节线圈中电流的大小来调节. 线圈通电流后, 其产生的磁场会对连接在晶体 1 上的磁铁产生磁相互作用. 此相互作用力与线圈

中电流的大小成正比, 从而可以精确地调整晶体 1 和 2 的不平行度. 由于同步辐射光束的照射, 双晶承受着很高的热负载, 随着时间的推移, 晶体温度会升高, 从而引起晶格常数的改变. 在两个晶体的晶格常数不同时, 即使不是为了抑制高次谐波, 要想使一定波长的 X 射线在两个晶体同时满足布拉格条件, 也需要一个反馈系统来精密地调节两个晶体, 使它们有一个与晶格失配大小所对应的微小不平行度, 才可得到最大光强. 通常, 用光通量作为反馈控制信号. 例如, 若反馈系统保持光强为最大光强的 50%, 如前所述, 可以将高次谐波压制到仅为总光强的 1%.



(a)



(b)

图 3.29 高次谐波的抑制

与光栅单色器束线一样, 在设计双晶单色器束线时, 需要了解各个调整自由度对光束线性能的影响及调整精度要求. 将不需要高精度调节的自由度设计为高精度模式, 不仅使束线造价大幅度升高, 而且通常会使得束线调整比较费力. 同样, 如果设计精度小于需要的精度, 则束线性能将大幅度降低. 下面借助对北京同步辐射装置 4W1B 光束线调试的理论计算[10] 来说明对各个可调整自由度的精度要求. 北京同步辐射装置 4W1B 光束线提供 4～22keV 的 X 射线, 其单色器结构如图 3.30 所示. Si$\langle 111\rangle$ 晶体 1 及晶体 2 通过晶体支架固定在一个转台上, 转台可以绕转轴 k 转动, 转过的角度由轴角编码器记录. 通过转台的转动, 可以改变入射光对晶体的掠射角 θ, 从而改变出射单色光能量 E. 对 Si$\langle 111\rangle$ 晶体有

$$E = \frac{1.977}{\sin\theta}(\text{keV}) \tag{3.87}$$

为了精确地将两晶体调平行, 晶体支架为晶体提供两个转动自由度, 绕 bc 轴和 ab 轴的转动, 即投动和滚动, 相应的转角分别被称为投角 (pitch angle) 和滚角

(roll angle).

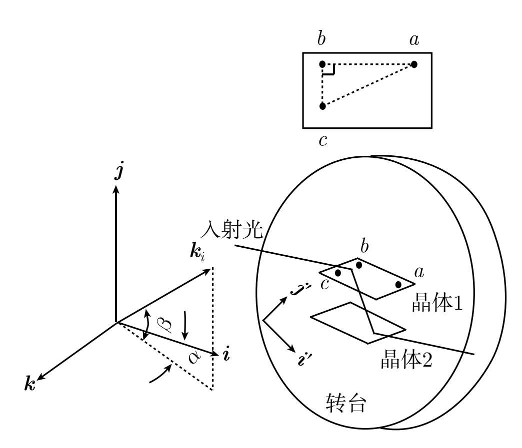


图 3.30　讨论各个可调整自由度精度要求所需要的坐标系

在进行计算前, 首先需要定义坐标系及各个可调整自由度的数学表达. 如图 3.30 所示, 设 $\boldsymbol{i}$, $\boldsymbol{j}$ 和 $\boldsymbol{k}$ 为实验室坐标系, $\boldsymbol{k}$ 为转台转轴方向, $\boldsymbol{i}$ 为理想的光束线方向. 设 $\boldsymbol{n}$, $\boldsymbol{g}$, $\boldsymbol{t}$ 为固定在晶体上的坐标系, $\boldsymbol{n}$ 为晶体的法线方向, $\boldsymbol{g}$ 为晶体的滚动转动轴 (即 ab 轴), $\boldsymbol{t}$ 为晶体的投角转动轴 (即 bc 轴). 定义 $\boldsymbol{n}$ 与 $\boldsymbol{k}$ 垂直时晶体的滚角 α_g 为零, 这样, 滚角就是晶面法线与转台转轴的不垂直度. 定义 $\boldsymbol{i}'$ 和 $\boldsymbol{j}'$ 为固定在转台上的坐标系, $\boldsymbol{i}'$ 沿第一晶体晶面与转台面的交线方向. 定义当晶面与 $\boldsymbol{i}'$ 平行时晶体的投角为零, 当 $\boldsymbol{i}$ 与 $\boldsymbol{i}'$ 重合时转台的转角为零. 则根据定义, 第一晶体的投角永远为零, 第二晶体的投角就是两晶体在投角方向的不平行度. 定义投角 $\alpha_t = 0$ 时晶体 $\boldsymbol{g}$ 轴与 $\boldsymbol{i}'$ 的夹角 (不平行度) 为 δ, 则 δ 为晶体滚角转动轴的安装误差. 由于 $\boldsymbol{g}$ 与 $\boldsymbol{t}$ 垂直, δ 也是晶体投角转动轴的安装误差. 定义入射到单色器的同步辐射光与 $\boldsymbol{ik}$ 面的夹角为 β, 其在 $\boldsymbol{ik}$ 面的投影与 $\boldsymbol{i}$ 的夹角为 α. α 和 β 由两部分组成: $\alpha = \alpha_c + \alpha_d$, $\beta = \beta_{\mathrm{c}} + \beta_{\mathrm{d}}$, 其中 α_{c} 和 β_{c} 是光束中心线与 $\boldsymbol{i}$ 的偏离角, 即束线的准直误差, 而 α_{d} 和 β_{d} 是光束的发散引起的对中心线的偏离角. 定义光束的角发散 α_{m} 和 β_{m} 为光束中光线间的最大角度差, 其大小可以由单色器前的狭缝所限制. 束线的调整就是使 δ, α_{g}, α_{t}, α_{c} 和 β_{c} 达到调整精度要求, 权衡光强及能量分辨率使 α_{m} 和 β_{m} 达到最佳值的过程.

$\alpha_t = \alpha_g = 0$ 时, 固定在晶体上的坐标系

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{g}_0 \\ \boldsymbol{n}_0 \\ \boldsymbol{t}_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\delta & 0 & -\sin\delta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\delta & 0 & \cos\delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{i}' \\ \boldsymbol{j}' \\ \boldsymbol{k} \end{pmatrix} \tag{3.88}$$

当转台转动 θ 后

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{i}' \\ \boldsymbol{j}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{i} \\ \boldsymbol{j} \end{pmatrix} \tag{3.89}$$

晶体绕 g 轴转动一投角 α_g 后的 $(\boldsymbol{g}', \boldsymbol{n}', \boldsymbol{t}')$ 与转动前的 $(\boldsymbol{g}, \boldsymbol{n}, \boldsymbol{t})$ 满足关系

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{g}' \\ \boldsymbol{n}' \\ \boldsymbol{t}' \end{pmatrix} = A_g \begin{pmatrix} \boldsymbol{g} \\ \boldsymbol{n} \\ \boldsymbol{t} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\alpha_g & \sin\alpha_g \\ 0 & -\sin\alpha_g & \cos\alpha_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{g} \\ \boldsymbol{n} \\ \boldsymbol{t} \end{pmatrix} \tag{3.90}$$

晶体绕 t 轴转动一投角 α_t 后的 $(\boldsymbol{g}', \boldsymbol{n}', \boldsymbol{t}')$ 与转动前的 $(\boldsymbol{g}, \boldsymbol{n}, \boldsymbol{t})$ 满足关系

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{g}' \\ \boldsymbol{n}' \\ \boldsymbol{t}' \end{pmatrix} = A_t \begin{pmatrix} \boldsymbol{g} \\ \boldsymbol{n} \\ \boldsymbol{t} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha_t & \sin\alpha_t & 0 \\ -\sin\alpha_t & \cos\alpha_t & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{g} \\ \boldsymbol{n} \\ \boldsymbol{t} \end{pmatrix} \tag{3.91}$$

值得注意的是 $A_g A_t \neq A_t A_g$, 即投角和滚角的转动次序不同, 晶体的空间位置也就不同. 记 $\boldsymbol{n}'_{gt}$ 和 $\boldsymbol{n}'_{tg}$ 分别为先做投角再做滚角转动及相反次序后晶体的法线方向, 在 α_g 及 α_t 远远小于 1, 略去二阶以上小量后有

$$\boldsymbol{n}'_{gt} = \boldsymbol{n}'_{tg} = \left(-\alpha_t, 1 - \frac{\alpha_t^2 + \alpha_g^2}{2}, \alpha_g\right) \begin{pmatrix} \boldsymbol{g} \\ \boldsymbol{n} \\ \boldsymbol{t} \end{pmatrix} \tag{3.92}$$

与转动次序无关. 为了简化, 在以后的计算中假设 δ, α_g, α_t, α 和 β 远远小于 1, 并略去二阶以上小量, 则当转台转动角 θ, 晶体转动投角 α_t 及滚角 α_g 后, 将式 (3.88)、式 (3.89) 代入, 可得单色器两晶体的法线方向为

$$\begin{aligned} \boldsymbol{n}_{1,2} &= \left(-\alpha_t, 1 - \frac{\alpha_t^2 + \alpha_g^2}{2}, \alpha_g\right) \begin{pmatrix} \boldsymbol{g}_0 \\ \boldsymbol{n}_0 \\ \boldsymbol{t}_0 \end{pmatrix} \\ &= \pm\Bigg(\left(\frac{1}{2}(\alpha_t^2 + \alpha_g^2) - 1\right)\sin\theta + (\delta\alpha_g - \alpha_t)\cos\theta, \\ &\quad \left(1 - \frac{1}{2}(\alpha_t^2 + \alpha_g^2)\right)\cos\theta - (\alpha_t - \delta\alpha_g)\sin\theta, \alpha_g + \delta\alpha_t\Bigg) \begin{pmatrix} \boldsymbol{i} \\ \boldsymbol{j} \\ \boldsymbol{k} \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{3.93}$$

方向为 $\boldsymbol{k}_\mathrm{i}$ 的入射光在法线为 $\boldsymbol{n}$ 的晶面上反射后, 出射光方向 $\boldsymbol{k}_\mathrm{f}$ 满足

$$\begin{aligned} \boldsymbol{k}_\mathrm{i} \times \boldsymbol{n} &= \boldsymbol{k}_\mathrm{f} \times \boldsymbol{n} \\ \boldsymbol{k}_\mathrm{i} \cdot \boldsymbol{n} &= \boldsymbol{k}_\mathrm{f} \cdot \boldsymbol{n} \end{aligned} \tag{3.94}$$

可以证明, 若 $\boldsymbol{k}_\mathrm{i} = (a, b, c), \boldsymbol{k}_f = (a', b', c'), \boldsymbol{n} = (n_i, n_j, n_k)$, 则

$$(a',b',c')=(a,b,c)\begin{pmatrix}1-2n_i^2 & -2n_in_j & -2n_in_k\\ -2n_in_j & 1-2n_j^2 & -2n_jn_k\\ -2n_in_k & -2n_jn_k & 1-2n_k^2\end{pmatrix} \tag{3.95}$$

设入射到单色器的光线 $\boldsymbol{k}_i$ 与 $\boldsymbol{ik}$ 面的夹角为 β, 其在 $\boldsymbol{ik}$ 面上的投影与 $\boldsymbol{i}$ 轴的夹角为 α, 则

$$\boldsymbol{k}_i\approx\left(1-\frac{1}{2}(\alpha^2+\beta^2),\beta,\alpha\right)\begin{pmatrix}\boldsymbol{i}\\ \boldsymbol{j}\\ \boldsymbol{k}\end{pmatrix} \tag{3.96}$$

由式 (3.95) 可知, 此光线在第一晶体上反射后, 出射光线

$$\begin{aligned}\boldsymbol{k}_{\rm f}\approx\Bigg(&\left(1-\frac{\alpha^2+\beta^2}{2}\right)\cos 2\theta+(\beta+2\delta_1\alpha_{g1})\sin 2\theta+2\alpha_{g1}^2\sin^2\theta+2\alpha\alpha_{g1}\sin\theta,\\ &\left(1-\frac{\alpha^2+\beta^2}{2}-\alpha_{g1}^2\right)\sin 2\theta-(\beta+2\delta_1\alpha_{g1})\cos 2\theta\\ &-2\alpha\alpha_{g1}\cos\theta,\alpha+2\alpha_{g1}\sin\theta-2\beta\alpha_{g1}\cos\theta\Bigg)\begin{pmatrix}\boldsymbol{i}\\ \boldsymbol{j}\\ \boldsymbol{k}\end{pmatrix}\end{aligned} \tag{3.97}$$

由式 (3.93) 和式 (3.96) 可得, 入射光线对第一晶体的掠射角 (布拉格角) 为

$$\theta_{b1}=-\arcsin(\boldsymbol{k}_{\rm i}\cdot\boldsymbol{n}_1)=\theta-\beta-\frac{\alpha^2+\alpha_{g1}^2}{2}\tan\theta-\frac{\alpha\alpha_{g1}}{\cos\theta}-\delta_1\alpha_{g1} \tag{3.98}$$

由式 (3.93) 和式 (3.97) 可得, 被第一晶体反射, 入射在第二晶体上的光线对第二晶体的掠射角

$$\begin{aligned}\theta_{\rm b2}=&-\arcsin(\boldsymbol{k}_{\rm f}\cdot\boldsymbol{n}_2)=\theta-\beta-\alpha_{t_2}-\frac{\alpha^2+\alpha_{g2}^2+4\alpha_{g1}\alpha_{g2}+4\alpha_{g1}^2}{2}\tan\theta\\ &+\frac{\alpha(\alpha_{g2}-2\alpha_{g1})}{\cos\theta}-2\delta_1\alpha_{g1}+\delta_2\alpha_{g2}\end{aligned} \tag{3.99}$$

两掠射角之差

$$\begin{aligned}\Delta\theta_{\rm b}=\theta_{\rm b2}-\theta_{\rm b1}=&-\alpha_{t2}-\frac{\tan\theta}{2}(\alpha_{g2}-\alpha_{g1})(\alpha_{g2}-3\alpha_{g1})+\frac{\alpha_{\rm c}(\alpha_{g2}-\alpha_{g1})}{\cos\theta}\\ &+\delta_2\alpha_{g2}-\delta_1\alpha_{g1}+\frac{\alpha_{\rm d}(\alpha_{g2}-\alpha_{g1})}{\cos\theta}\end{aligned} \tag{3.100}$$

单色光束线的主要指标是单色光强度, 能量中心值的准确性及能量发散度 (能量分辨率). 以下围绕这几个方面讨论各个自由度的调整精度要求及应采取的调整步骤. 单色器的输出光强度与光线对第一晶体及第二晶体的掠射角之差 $\Delta\theta_{\rm b}$ 满足

如图 3.25 所示的摇摆曲线关系. 由式 (3.100) 可知, $\Delta\theta_{\rm b}$ 是由第二晶体的投角和其他的二次小量贡献的, 所以需要晶体投角的调整精度远远高于其他自由度的调整精度. 由于使 $\Delta\theta_{\rm b}$ 为零的 α_{t2} 值与 $\alpha_{g2}-\alpha_{g1}$ 值是相关联的, 所以, 不可能分别扫描 α_{t2} 和 α_{g2} 使出射光强度达到最大. 要调整单色器, 必须有反馈信息来决定我们的动作, 若不仔细分析, 会认为只有当单色器两块晶体在投角和滚角两个方向的不平行度都被调整到小于晶体的摇摆曲线宽度量级时, 才会有足够的光输出. 这个想法是错误的, 因为从式 (3.100) 可以知道, 只需

$$\alpha_{t2}=-\frac{\tan\theta}{2}(\alpha_{g2}-\alpha_{g1})(\alpha_{g2}-3\alpha_{g1})+\frac{\alpha_{\rm c}(\alpha_{g2}-\alpha_{g1})}{\cos\theta}+\delta_2\alpha_{g2}-\delta_1\alpha_{g1} \tag{3.101}$$

不含 $\alpha_{\rm d}$ 的各二阶小量项对 $\Delta\theta_{\rm b}$ 的贡献就可消除, 即它们对 $\Delta\theta_{\rm b}$ 的贡献可以由 α_{t2} 的调整得到消除. 由于光束具有一定的发散性, 即入射光束中不同的光线具有不同的 $\alpha_{\rm d}$ 值, 所以含 $\alpha_{\rm d}$ 的项对于 $\Delta\theta_{\rm b}$ 的贡献不可能仅通过 α_{t2} 的调整得到补偿. 含 $\alpha_{\rm d}$ 的二阶小量项对光强的影响可以估算如下. 对于 Si$\langle 111\rangle$ 晶体, 在 Cu 的 Kα_1 谱线能量 (8.05keV) 处, 晶体的本征摇摆曲线宽度为 9.7s, 由此可以推算出在 4keV$\leqslant E\leqslant$ 22keV 的能量范围内, 其本征摇摆曲线半宽度 $\Delta\theta_{\rm r}$ 为 3.47~21.9s[11]. 对 4W1B 束线, $\alpha_{\rm m}=0.6$mrad, 所以在 $|\alpha_{g2}-\alpha_{g1}|\leqslant 0.8^\circ$ 时, 由于光束发散性 $\alpha_{\rm m}$ 引起的

$$\Delta\theta_{\rm b}=\frac{|\alpha_{\rm m}(\alpha_{g2}-\alpha_{g1})|}{\cos\theta}\leqslant 0.008\text{mrad}\leqslant 2\Delta\theta_{\rm r} \tag{3.102}$$

也就是说, $\Delta\theta_{\rm b}$ 处于 $\Delta\theta_{\rm r}$ 之间的光子数多于总光子数的一半, 所以, 由于光束的发散性 $\alpha_{\rm m}$ 而引起的光强下降不会大于一个量级. 理论计算表明, 当这条束线的单色器调整到最佳时, 能获得的单色同步辐射光强度的量级为 10^8 光子/s. 所以, 当单色器两晶体在滚角方向的不平行度小于 0.8° 时, 扫描 α_{t2} 就可以从单色器得到强度不小于 10^7 光子/s 的光输出, 从而获得进一步调整的反馈信息. 由以上讨论可以建立双晶平行性的下列调整步骤：

(1) 用直角规调整晶面对转台转轴的平行性, 使 α_{g1} 和 α_{g2} 小于 0.8°,

(2) 扫描 α_{t2} 找到出射单色光,

(3) 调整 α_{g2}, 再扫描 α_{t2},

(4) 不断重复过程 (3), 使出射单色光强度达到最大.

当出射光强度达到最大时, $\alpha_{\rm m}$ 对光强的影响被消除, 必然有 $\alpha_{g2}-\alpha_{g1}=0$, 两晶体在滚角方向达到平行. 但是在此时, 两晶体在投角方向并不一定平行, 不平行度为 $(\delta_2-\delta_1)\alpha_{g1}$, 以补偿 δ_1 和 δ_2 的影响. 由于 δ_1 和 δ_2 的可补偿性, 对其调整精度无特别要求. 在上述调整步骤中, 若需要掠射角调整精度达到摇摆曲线宽度的 1%, 则投角 α_{t2} 的调整精度需要小于 $0.01\Delta\theta_{\rm r}$ ~0.03s, 而滚角 α_g 的调整精度只需要小于 $0.01(\Delta\theta_{\rm r}/\alpha_{\rm m})$ ~50s.

实验上, 转台轴角编码器的零点是用标准元素的吸收边标定的. 假设用吸收边能量为 E_{c}, 对应的掠射角为 θ_{c} 的元素来标定, 则在转动转台到达吸收边位置后, 由式 (3.98) 可知此时转台转过的角度 θ' 与 θ_{c} 有关系

$$\theta_{\mathrm{c}}=\theta'-\beta-\frac{\alpha^2+\alpha_{g1}^2}{2}\tan\theta'-\frac{\alpha\alpha_{g1}}{\cos\theta'}-\delta_1\alpha_{g1} \tag{3.103}$$

若将此时转台转过的角度定标为 θ_{c}, 则零点的偏差 $\Delta\theta_0$ 为

$$\Delta\theta_0=\theta_{\mathrm{c}}-\theta'=-\beta-\frac{\alpha^2+\alpha_{g1}^2}{2}\tan\theta'-\frac{\alpha\alpha_{g1}}{\cos\theta'}-\delta_1\alpha_{g1}\approx-\beta-\frac{\alpha^2+\alpha_{g1}^2}{2}\tan\theta_{\mathrm{c}}-\frac{\alpha\alpha_{g1}}{\cos\theta_{\mathrm{c}}}-\delta_1\alpha_{g1}$$

这样, 光束中心线对第一晶体的掠射角 θ_{b1}^0 与轴角编码器所指示的角 θ 有关系

$$\begin{aligned}\theta_{\mathrm{b1}}^0&=(\theta-\Delta\theta_0)-\beta-\frac{\alpha^2+\alpha_{g1}^2}{2}\tan(\theta-\Delta\theta_0)-\frac{\alpha\alpha_{g1}}{\cos(\theta-\Delta\theta_0)}-\delta_1\alpha_{g1}\\&\approx(\theta-\Delta\theta_0)-\beta-\frac{\alpha^2+\alpha_{g1}^2}{2}\tan\theta-\frac{\alpha\alpha_{g1}}{\cos\theta}-\delta_1\alpha_{g1}\\&=\theta-\frac{\alpha_{\mathrm{c}}^2+\alpha_{g1}^2}{2}(\tan\theta-\tan\theta_{\mathrm{c}})-\left(\frac{1}{\cos\theta}-\frac{1}{\cos\theta_{\mathrm{c}}}\right)\alpha_{\mathrm{c}}\alpha_{g1}\end{aligned} \tag{3.104}$$

由于束线调整误差 α_{c} 和 α_{g1} 的影响, 此掠射角在 $\theta\neq\theta_{\mathrm{c}}$ 时并不等于编码器所指示的角, 此角与编码器指示的角之差

$$\Delta\theta_{\mathrm{b}}^0=\theta_{\mathrm{b1}}^0-\theta=\frac{\alpha_{\mathrm{c}}^2+\alpha_{g1}^2}{2}(\tan\theta_{\mathrm{c}}-\tan\theta)+\left(\frac{1}{\cos\theta_{\mathrm{c}}}-\frac{1}{\cos\theta}\right)\alpha_{\mathrm{c}}\alpha_{g1} \tag{3.105}$$

设光束中心线的调整误差 $|\alpha_{\mathrm{c}}|$ 与第一晶体滚角的安装精度 $|\alpha_{g1}|$ 大小相同, $|\alpha_{\mathrm{c}}|=|\alpha_{\mathrm{g1}}|=\Delta\alpha_{\mathrm{cg}}$, 则单色光能量中心值的读出值与真实值的差

$$\Delta E^0=|-Ec\tan\theta\Delta\theta_{\mathrm{b}}^0|\leqslant A\Delta\alpha_{\mathrm{c}g}^2 \tag{3.106}$$

式中

$$A=E\left(|\tan\theta_{\mathrm{c}}\cot\theta-1|+\left|\frac{\cot\theta}{\cos\theta_{\mathrm{c}}}-\frac{1}{\sin\theta}\right|\right) \tag{3.107}$$

其在 4~22keV 能量范围内的最大值随 E_{c} 的变化规律如图 3.31 所示, 其最小值在 E_{c} 为 18keV 处, 大小为 5.4keV. 所以, 在标定转台轴角编码器的零点时, 应选取吸收边在 18 keV 附近的元素. 此时, 在上述能量范围内, 若第一晶体滚角 $|\alpha_{g1}|$ 和光束线的准直误差 $|\alpha_{\mathrm{c}}|$ 均小于 14mrad (0.8°), 则根据式 (3.106), 单色光能量中心值的偏差 $|\Delta E^0|<1\mathrm{eV}$.

由式 (3.98) 可知, 由于入射光束发散 α_{m} 和 β_{m} 引起的入射光束对第一晶体的掠射角的发散

$$\Delta\theta_{\mathrm{b}}^{\mathrm{d}}=\beta_{\mathrm{m}}+\left(\frac{\alpha_{\mathrm{m}}^2}{2}+|\alpha_{\mathrm{c}}|\alpha_{\mathrm{m}}\right)\tan\theta+\frac{|\alpha_{g1}|\alpha_{\mathrm{m}}}{\cos\theta} \tag{3.108}$$

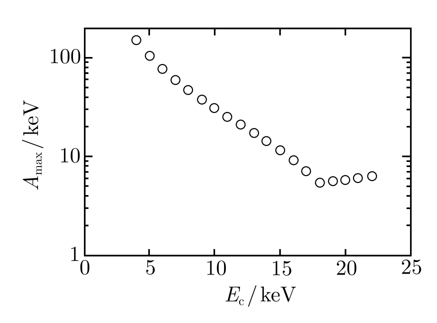


图 3.31 A 的最大值与 $E_{\rm c}$ 的关系曲线

故由于入射光束发散及晶体的本征摇摆曲线宽度 (Darwin 宽度)$W_{\rm D}$ 所引起的出射单色光能量的发散

$$\begin{aligned}\frac{\Delta E_{\rm d}}{E} &= \left|-\cot\theta(\Delta\theta_{\rm b}^{\rm d}+W_{\rm D})+\left(\frac{1}{2}+\cot^2\theta\right)(\Delta\theta_{\rm b}^{\rm d}+W_{\rm D})^2\right| \\ &\leqslant \cot\theta(\Delta\theta_{\rm b}^{\rm d}+W_{\rm D})+\left(\frac{1}{2}+\cot^2\theta\right)(\Delta\theta_{\rm b}^{\rm d}+W_{\rm D})^2 \\ &= \cot\theta(\beta_{\rm m}+W_{\rm D})+\frac{\alpha_{\rm m}^2}{2}+|\alpha_{\rm c}|\alpha_{\rm m}+\frac{|\alpha_{g1}|\alpha_{\rm m}}{\sin\theta}+\left(\frac{1}{2}+\cot^2\theta\right)(\beta_{\rm m}+W_{\rm D})^2\end{aligned} \tag{3.109}$$

$\alpha_{\rm m}$ 的贡献较小, 为二阶小量, 而 $\beta_{\rm m}$ 和 $W_{\rm D}$ 的影响为一阶小量. 在 Cu K 吸收边能量 (8.979keV) 处, Si⟨111⟩ 晶体的本征摇摆曲线宽度为 6.1s, 根据式 (3.109) 可以推出, 此时由于 $W_{\rm D}$ 引起的能量发散为 1.2eV. 要使在此能量处, 束线的能量分辨率小于 5eV, 需要 $\beta_{\rm m}$ 小于 0.1mrad; 当 $\beta_{\rm m}$ 小于 0.05 mrad 时, 束线的能量分辨率为 3.1eV.

综上所述, 对于图 3.27 所示的单色器, 第一晶体只需要一个自由度是精确的, 即晶面与转台的垂直度 (对应于 α_{g1}), 其精度只需要达到 0.8° 即可. 如果这个精度可以通过控制机械加工精度来达到, 那么, 第一晶体不需要任何可调整的自由度. 第二晶体投角的调整精度需要达到 0.03s, 而其滚角的调整精度只需要 58s. 同样, 束线的准直误差只需小于 0.8° 就可以使单色 X 射线能量偏差在整个扫描过程中小于 1eV.

3.4.3 弯晶单色器

对于平晶单色器, 其能量误差与入射光束的角度分散成正比, 所以要想得到比较高的分辨率, 入射光束必须具有较好的准直性. 对于发散的光束, 可以使用入射狭缝遮蔽大发散角 X 射线, 但是这样做意味着光强的损失. 使用弯晶可以解决以上的困境, 将点光源发出的大角度范围内的 X 射线全部单色化并聚焦到像点. 由于晶体对 X 射线的衍射满足掠射角等于出射角, 弯曲晶体的聚焦条件等光学关系式与相应的反射镜的完全相同. 唯一的区别是对于反射镜, 任何波长的光子都可以被

反射, 而对于晶体, 只有一定波长的单色光可以被反射, 单色光的能量由布拉格条件所决定.

对于光栅, 因为衍射只发生在光栅表面, 弯曲光栅的实现可以通过弯曲表面的制作而完成. 弯曲光栅的面形误差由弯曲表面的几何面形误差所决定. 对于晶体, 由于光的衍射不是由晶体的几何表面, 而是由晶体内部的由原子结构所决定的晶面造成的, 所以, 弯曲晶体的形成必须通过晶体内部晶格的弯曲而实现, 而晶格面形误差的控制只有通过弯曲晶体时的形状来控制, 与几何表面的加工精度没有关系. 人们发现, 在将薄晶体做成三角形, 固定底边, 压顶点可以得到沿高度方向比较均匀的弯曲. 这是在同步辐射应用中大量采用三角晶体压弯技术的原因. 和反射镜一样, 如果控制晶体的横截面形状, 则可以通过压弯获得指定面形的弯曲晶体.

乔　山

参 考 文 献

[1] Peatman W B, Gratings, Mirrors, Slits, Beamline Design for Soft X-ray Synchrotron Radiation Sources. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1997.

[2] Kirkpatrick P, Baez A V, Formation of optical images by X-Vays. J Opt Soc Am, 1948,(38): 766–773.

[3] Namioka T, Noda H, Goto K, et al. Design studies of mirror gratting systems for use with an electron storage ring source at the photon factory. Nucl Instr and Meth, 1983, (208): 215–222.

[4] Feynman R, Leighton R, Sands M. The Feynman Lectures on Physics. 6th ed. Menlo Park: Addision-Wesley, 1977.

[5] Petersen H, The plane gratting and elliptica mirror-a new optical configuration for monochromators Opt Commun, 1982, (40): 402–406.

[6] Chen C T. Concept and design procedure for cylindrical element monochromators for synchrotron radiation. Nucl Instr And Meth, 1987, (A256): 595–604.

[7] Yan Y, Shigemasa E, Yagishita A. Application of a varied-line-spacing grating in a high-performance soft X-ray monochromator. J Synchrotron Rad, 1998, (5): 246–251.

[8] Jensen B N, Butorin S M, Kaurila T, et al. Design and performance of a spherical gratting monochromator used at MAX I. Nucl Instru And Meth In Phys, Res, A, 1997,(394): 243–250.

[9] Matsushita T, Hashizume H, Koch E E. Handbook on Synchrotron Radiation. Vol. 1A. Amsterdam: North_Holland, 1983.

[10] 乔山, 冼鼎昌. 双晶单色器束线调试的理论计算. 高能物理与核物理, 1992,(16) : 582–587.

[11] 许顺生, 冯端. X 射线衍衬貌相学. 北京：科学出版社, 1987.

第 4 章　同步辐射探测器

4.1　同步辐射实验与探测器技术概述

近几十年来, 同步辐射装置发展十分迅猛, 主要得益于光源性能的不断提高、计算机技术的飞跃发展以及探测器技术的不断突破.

同步辐射装置从第一代发展到第二代、第三代, 光子通量提高了几个数量级, 探测器水平必须同步发展, 才能充分发挥先进光源为实验研究提供的巨大潜力. 目前很多同步辐射装置上探测器水平与光源和束线性能仍存在差距, 探测器水平的提高往往可以使同步辐射实验效率获得数量级的改进.

早期的同步辐射探测器基本上是从核物理、高能物理的探测器直接引入使用的, 得益于核探测器、高能物理探测器的发展, 同步辐射探测器水平得到很快的提升[1], 尤其是近几十年, 由于高能物理实验升级的需要, 探测器技术获得很多重要的进展[2,3].

然而, 由于同步辐射应用的急速发展, 面向同步辐射应用而优化或专门设计的探测器越来越多. 当前基于半导体技术的探测器在同步辐射实验中逐渐占据主导地位, 尤其在二维成像方面, 电荷耦合器件探测器 (CCD) 几乎已经成为同步辐射实验中的标准设备. 半导体探测器的快速发展得益于专用集成电路水平的不断提高. 目前一些新型探测器采用探测单元与电子学系统集成设计, 分辨率与读出时间仍在不断改进.

本章主要根据同步辐射装置的特点, 对同步辐射探测器的应用及发展情况进行介绍.

4.2　探测器在同步辐射应用研究中的重要地位

4.2.1　同步辐射实验的关键角色

光源、光束线和实验站是同步辐射实验装置的三大部分, 而实验站的核心就是探测器. 作为数据收集的关键设备, 探测器在同步辐射实验中起着十分重要的作用. 探测器的性能不仅决定着实验数据的质量, 还直接影响实验的效率, 而且往往是决定能否充分发挥同步辐射光源能力的重要因素.

以同步辐射小角散射实验为例, 最早使用 NaI 闪烁体探测器或 Si(Li) 半导体探测器结合多元衍射仪, 通过逐点扫描得到小角散射谱; 使用一维气体位置灵敏探

测器后, 一次曝光即可获得散射谱, 实验效率得到数量级的提高; 而二维探测器出现后, 由于一次可以获得全部二维方向的散射信号, 信号量大大增加, 不仅进一步提高了信噪比, 缩短了曝光时间, 而且可以开展各向异性样品的实验测量.

生物大分子结构对于人类理解生命过程机理具有重要意义, 而同步辐射大分子晶体学则是目前解析蛋白质等大分子结构的主要手段. 目前在世界各国的同步辐射装置上已经建有上百条生物大分子晶体学光束线站. 而正是由于探测器技术的飞速发展, 从成像板到 CCD, 二维探测器的出现及投入使用, 解决了蛋白质晶体实验测量效率低的瓶颈, 结合光源水平的不断提升, 一套数据的获得由最早按周、月计算到小时甚至分钟量级, 每年新的蛋白质结构解析数量呈现指数增长.

再以北京同步辐射装置吸收谱学实验站为例, 该实验站 2008 年新安装了 19 元固体探测器, 即将 19 个高纯锗探测器集合成一个探测器, 有效增加了信号收集的角度和最大计数率上限, 使探测效率和探测灵敏度都显著提高. 图 4.1 为使用 19 元固体探测器与传统荧光探测器测量浓度低于 100ppm① 的 Au 样品得到的结果对比.

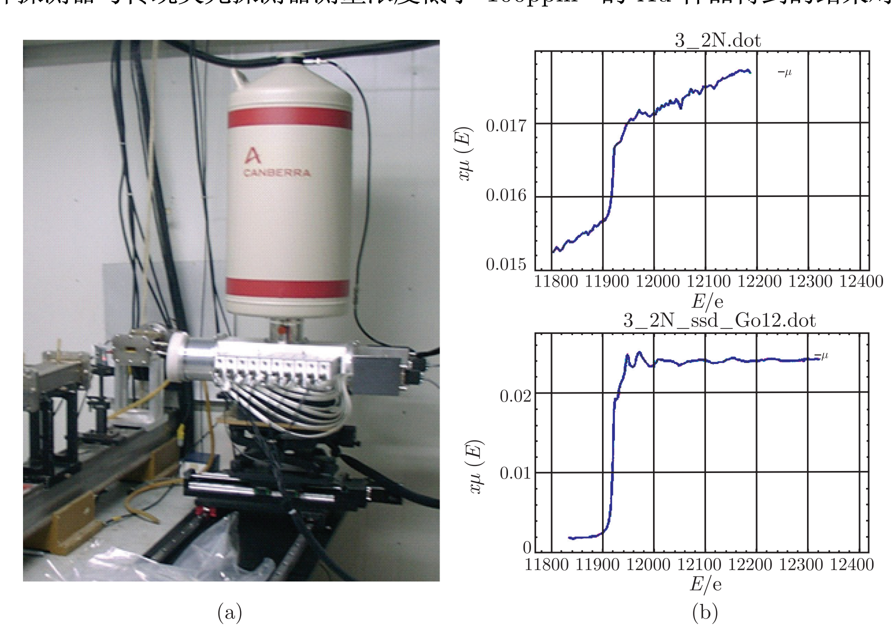


图 4.1　BSRF 吸收谱学实验站 19 元探测器及测量谱

(a) 19 元探测器; (b) 上图: 使用传统荧光探测器测量浓度低于 100ppm 的 Au 样品使得到的结果; 下图: 使用 19 元探测器测量相同样品得到的结果

4.2.2　同步辐射实验效率的瓶颈

探测器性能往往是大多同步辐射实验受限的关键因素. 一方面由于探测器不能

① 1ppm=1mg/L.

有效测量所有的光子, 相当一部分信号会被浪费从而导致实验效率降低, 测量时间过长, 另一方面实验中样品承受着过多的辐射, 容易导致损伤, 这对于软物质或对 X 射线敏感的生物样品是一个不容忽视的严重问题. 此外, 由于探测器经常无法达到实验所需的基本性能, 包括像素尺寸, 有效探测面积, 灵敏度和最大动态范围, 时间或能量分辨率等, 因而无法从样品得到所需信息. 所有这些都限制了某些实验的进行并产生相当大的负面影响.

图 4.2 给出在高压下接近金属化的氢的衍射谱测量. 从图中可以看到氢的衍射谱受到来自硅衬底的康普顿 (Compton) 非弹性散射造成的巨大本底的严重影响.

从图 4.2 可看到, 85GPa 下氢的六方密堆积的三个主要衍射峰在粉末衍射积分后可以识别, 但是当压力增加到 150GPa 后样品体积将从 60μm 明显缩小, 衍射峰很难从本底识别, 要研究金属态的氢, 探测器必须要有所改进.

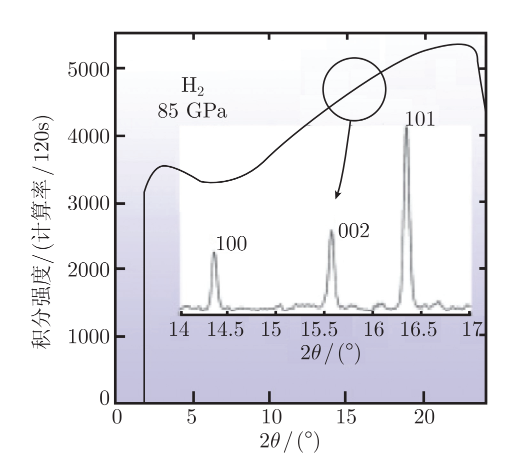


图 4.2 高压下金属化氢的衍射谱测量

在对超晶格结构的研究中, 由于信号很弱并掩藏在本底中, 现有的探测器无法满足实验需求. 深入的研究需要大面积的高能 X 射线衍射探测器, 高的均匀性和低噪声, 同时要有高的空间分辨和大的动态范围. 好的能量分辨可以降低本底从而使调制结构能被测量, 高时间分辨则容许对动态性质进行研究. 如果能发展出这么一个强大的探测器, 许多现在导致实验研究无法进行的难题都将迎刃而解.

4.3 同步辐射技术及发展对探测器的需求

对于任何一种同步辐射探测器, 都有一系列指标可用来表征其性能参数[4], 包括适用的能量范围、量子效率(QE)、线形范围、动态范围、能量分辨率、信号输出时间、有效探测面积、噪声本底等, 对于二维面探测器还有像素阵列大小及空间分

辨率等. 各种探测器结构和原理不同, 特点也各有差异. 能满足所有实验需求的探测器并不存在.

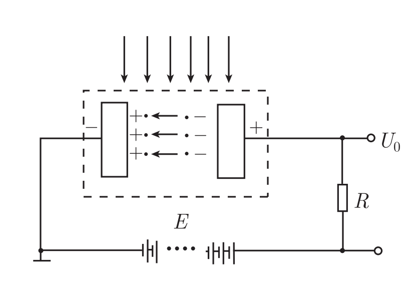
对于同步辐射实验应用的探测器一般考虑以下几方面的性能：探测效率、空间分辨能力、时间分辨能力和能量分辨能力[5]. 对于具体的同步辐射实验, 根据研究目标的差异, 对探测器性能指标的侧重也各不相同. 高的探测效率几乎是所有同步辐射实验对探测器发展的需求, 包括好的量子效率、高的饱和计数率和快速读出时间等; 而对于衍射、散射实验, 还追求大的探测面积、好的空间分辨和动态范围; 谱学实验则还看重能量分辨率的提高和信噪比的改进; 成像实验探测器发展的焦点在于提高空间分辨率; 而动态研究领域中探测器发展的重点则集中在提高时间分辨能力.

4.4　同步辐射实验中各种主要探测器的介绍

目前应用于同步辐射领域的探测器主要有各种气体探测器、闪烁探测器、固体探测器、成像板 (IP)、CCD、硅微条探测器 (Silicon Micro strip Detector, SMD) 像素阵列探测器 (PAD) 等, 下面将作简单介绍.

4.4.1　气体探测器

气体探测器[6] 种类较多, 其中结构最简单的是电离室 (图 4.3). 电离室是在空气或充有惰性气体的装置中, 设置一个平行极板电容器, 加几百伏高压后, 在极板间产生电场, 当 X 射线入射到电离室后使气体产生电离, 在电场作用下, 正离子趋向负极板, 电子趋向正极板, 产生电离电流, 通过检测电流量或响应电压即可得到入射 X 射线的强度信息. 电离室因其结构简单, 制作方便, 作为强度检测手段而被广泛应用于同步辐射光束线与实验站.



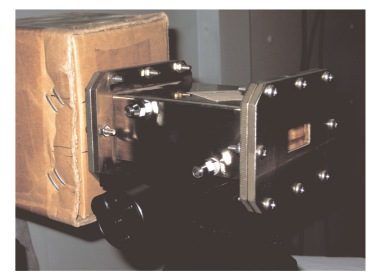


图 4.3　电离室工作原理及实物示意图

电离室的工作电压一般位于饱和坪区, 即气体电离的电子全部收集到阳极, 气体并不存在放大作用. 如果将工作电压进一步升高到达气体放电的正比区(1000∼

2000V) 时, 将产生二次以至多次的电离并伴随着光电效应, 此时电离的数目大量增殖从而形成放电 (称为电子雪崩或气体放电), 而脉冲电流在负载电阻上产生的平均电压降与入射 X 射线光子在气体中损失的能量成正比, 这就是正比计数管的工作原理.

正比计数管目前在同步辐射应用已不多见, 但是基于正比计数器工作原理的位置灵敏探测器在同步辐射衍射和散射实验中还有较多应用.

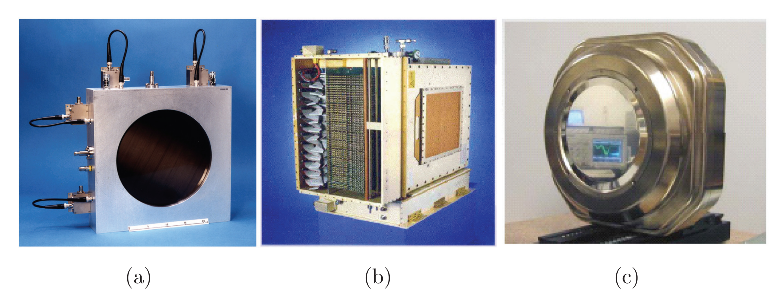
位置灵敏探测器[7] 不仅能够测量入射 X 射线光子的数量和能量, 而且可以确定其在一维或二维平面内的位置. 一维位敏探测器根据位置信号获得方法的不同分为延迟线型、阳极读出型和楔形阴极型 (backgammen) 等. 将多根位敏信号丝平行排列, 便发展成为二维面积型的位敏探测器 (图 4.4). 这类器件的位置分辨能力可达 0.1~0.3mm, 可以对整个窗口范围内的每个位置同时进行测量, 不用扫描. 所以可以在很短 (微秒级) 的时间内同时完成X射线强度和方向的测量, 高速记录 X 射线衍射图, 动态跟踪 X 射线衍射图的变化.

表 4.1 几种二维多丝位敏探测器的相关参数

型号	2D-200	2D-200X	RAPID2	Axiom 200
厂商	D2L	Molmet	SRS	Bruker AXS
国家	France	USA	UK	USA
推出时间	1980 年	1996 年	1999 年	2005 年
探测器类型	Multiwire	Multiwire		Microgap
有效探测面/mm	200(直径)	200(直径)	200(边长)	200(直径)
能量范围/keV	5~20	6~10	8~18	8~30
最佳能量/keV	8	8	8	8
空间分辨率 (FWHM)/μm	600	250	270	180
像素尺寸/μm	600		200	100
总计数率/cps	2×10^6	1×10^5	7×10^6	2×10^6
读出死时间/s	0	0	0	0
读出时间	ms/帧	ms/帧	ms/帧	ms/帧
读出噪声/(c/s)	2×10^{-5}	~ 0	~ 0	~ 0
动态范围 (标准模式)	10^6	10^6	10^6	10^8
量子计数效率 (最佳能量)/%	90	60	50	82
操作气体	Ar , $Xe+CO_2+C_2H_6$	Argon (closed)	$Xe:Ar:CO_2$	$Xe-CO_2$

气体电子倍增器(GEM)[8,9] 是近几年由欧洲核子研究中心 (CERN) 发展起来的一种平板式气体探测器 (图 4.5), 相对于传统的多丝位敏探测器具有革命性的改变, 通过特殊的多孔导电膜来改变工作气体中的电场分布, 从而提高电子放大倍数, 具有优异的位置分辨 (<100μm)、很好的耐辐照性能以及可以在很高的计数率 (10^6Hz) 条件下工作等特点. 基于这些优点, GEM 位敏探测器的发展一直受到高能

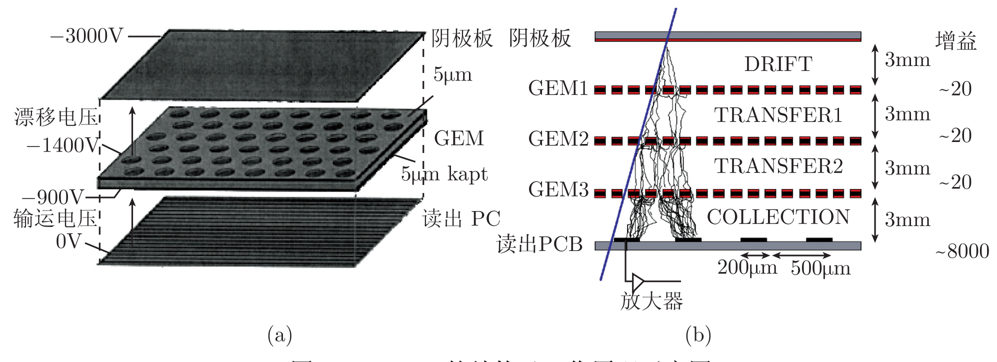
物理和同步辐射众多实验室的关注. 目前中国科学院高能物理研究所实验物理中心与北京同步辐射装置正联合研制适用于同步辐射实验的二维 GEM 探测器.



(a)　　(b)　　(c)

图 4.4　几款多丝位敏探测器

(a) 2D-200X; (b) RAPID2; (c) Axiom200



(a)　　(b)

图 4.5　GEM 的结构及工作原理示意图

4.4.2　闪烁探测器

以 NaI(Tl) 为代表的闪烁探测器 [6,7,10] 主要由闪烁晶体和光电倍增管组合而

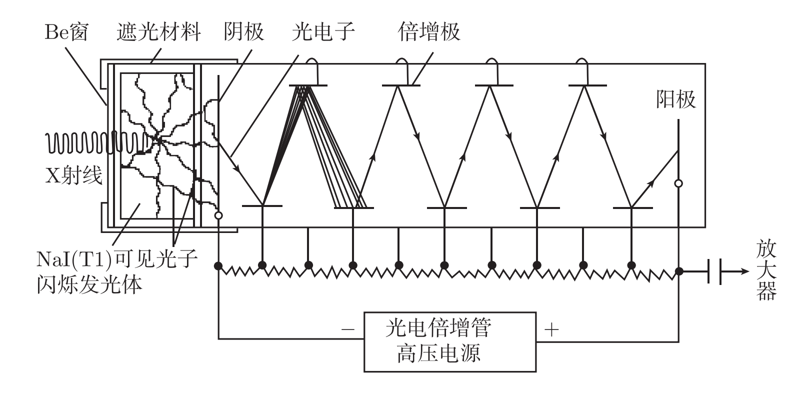


图 4.6　NaI 探测器结构示意图

成 (图 4.6). 入射 X 射线光子将使晶体产生一次闪烁, 每次闪烁将激发倍增管光电阴极产生光电子, 经过多极倍增后, 收集极能获得约为初始电子数目 10^8 的电子, 从而形成可检测的电脉冲信号. 目前, 闪烁探测器仍是同步辐射衍射、散射等实验中通用性较好的检测器之一. 它的主要优点是对较宽范围波长的 X 射线均具有很高的量子效率 (接近 100%), 稳定性好, 使用寿命长, 计数范围和动力学范围大, 价格相对便宜, 缺点是能量分辨能力差.

4.4.3 固体探测器

固体探测器具有很好的能量分辨能力, 由于其以半导体材料为探测介质, 实际上是一个半导体二极管, 因此也叫半导体探测器.

半导体探测器 pn 结之间的耗尽层为探测灵敏区域, X 射线进入该区域后使 pn 结区的原子发生电离, 产生电子–空穴对. 在两极加上电压后, 电子和空穴分别向两极做漂移运动, 收集电极上会感应出电荷, 从而在外电路形成信号脉冲, 脉冲高度对应 X 射线光子的能量, 脉冲数则对应光子的数量.

由于入射 X 射线在探测灵敏区产生电子–空穴对所需的能量很小, 因此半导体探测器能量分辨率很高. 半导体探测器的灵敏区应是接近理想的半导体材料, 而实际上一般的半导体材料都有较高的杂质浓度, 必须对杂质进行补偿或提高半导体单晶的纯度.

最通用的半导体材料是锗和硅, 而目前在同步辐射领域应用的半导体探测器主要为锂漂移型 Si(Li) 和高纯锗两种类型. Si(Li) 探测器可以用来探测较低能量的 X 射线, 而高纯锗探测器则适于探测中、高能的 X 射线.

半导体探测器的优点除了能量分辨高外, 还有脉冲上升时间较短, 可用于快速测量; 窗可以做得很薄, 可测量低能 X 射线; 结构简单, 体积轻巧, 不用很高电压. 缺点是难以做大, 对高能辐射和低强度辐射测量困难; 输出信号小, 读出电子学相对复杂; 为了提高能量分辨率, 一般需要液氮冷却.

对于半导体探测器, 量子效率主要取决于半导体材料及探测灵敏体积. 对于给定的半导体材料, 表征其性能的一个重要指标是对不同能量 X 射线的吸收效率或吸收长度. 除了目前广泛应用的半导体材料漂移 Si、

漂移 Ge 和高纯锗外, 其他一些复合半导体材料, 如 GaAs、CdTe、CdZnTe 等发展也很迅速. 这些复合材料具有较小的吸收长度, 更适合对较高能量的 X 射线进行测量. 近年来在 CdTe 和 CdZnTe 等材料技术上取得重要进展, 基于这些材料的探测器得到发展[11,12].

在同步辐射谱学研究中, 通过采用半导体阵列探测器 (图 4.7)[13], 即将多个半导体探测器并联使用, 不仅可以增加信号收集量, 提高实验效率, 而且可以有效增加相同立体角条件下的探测计数率上限, 从而提高探测效率和分析灵敏度. 这种高

效率的多探头系统近几年已开始在同步辐射谱学实验站上越来越多地得到应用.

随着科学技术不断发展需要, 科学家在硅锂 Si(Li)、高纯锗 HPGe 等探测器的基础上研制出许多新型的半导体探测器, 如硅微条探测器、像素阵列探测器、电荷耦合器件探测器等, 并在同步辐射得到广泛应用.

大面积、高分辨的面探测器的快速发展与同步辐射蛋白质晶体学衍射实验的迫切需求密切相关, 同时探测器水平的不断提高也对蛋白质晶体学的发展产生了巨大的推动作用. 20 世纪 80 年代末和 90 年代初, 能够大幅度提高衍射数据收集速度和灵敏度的二维数字化 X 射线探测器 (IP 和 CCD) 的应用给单晶晶体结构分析带来了突破性的进展.



图 4.7　13 探头半导体探测器

面探测器型衍射系统由于可以同时测量众多射点, 因而能够使数据收集速度提高几个数量级, 而且由于其灵敏度高, 对于弱衍射能力或小尺寸的晶体样品也能获得高质量的衍射数据, 因此目前同步辐射衍射实验中面探测器已经基本取代了传统的四圆衍射仪和照相法而成为 X 射线晶体结构分析的主要手段. 照相底片是最早使用的面探测器, 但其动态范围小、灵敏度低、使用和处理繁琐. 但照相法在实验方法和数据处理等方面为数字化面探测器的发展打下了基础. 较早推出的数字化面探测器有多丝正比计数器和 TV 型面探测器, 但其空间分辨较差, 饱和计数率和动态范围不及 IP 和 CCD 而逐渐为后二者所替代.

4.4.4　成像板

成像板 (IP)[14] 的工作原理基于光励荧光 (PSL). 成像板的结构是在基片上涂有一层光励荧光涂层, 一般由掺杂 Eu^{2+} 的 BaFBr：Eu^{2+} 微晶组成. 当 X 射线入射到成像板后, Eu^{2+} 受到激发失去一个电子变为 Eu^{3+}, 失去的电子进入导带并被晶格中卤素离子的空穴所俘获, 形成亚稳态色心. 当用激发光照射 IP 时, 色心吸收激发光释放被俘获的电子, 与 Eu^{3+} 结合成激发态的 Eu^{2+} , 并释放光励荧光, 光励荧光可以通过光电倍增管 (PMT) 读取. 使用成像板探测 X 射线的工作流程由以下几个步骤构成：IP 在 X 射线中曝光, 形成 X 射线图像的潜像; 然后用红色激光逐个像素地扫描 IP(光激励), 激发光励荧光 (蓝色荧光), 其强度正比于在该像素所接受的 X 射线照射剂量; 通过光电倍增管将光励荧光转化为电信号, 形成数字化 X 射线图像; 获得 IP 记录的 X 射线图像后, 用卤素灯照射 IP 可完全擦去潜像, 使 IP 恢复原来的空白状态, 重新使用 (图 4.8、图 4.9).

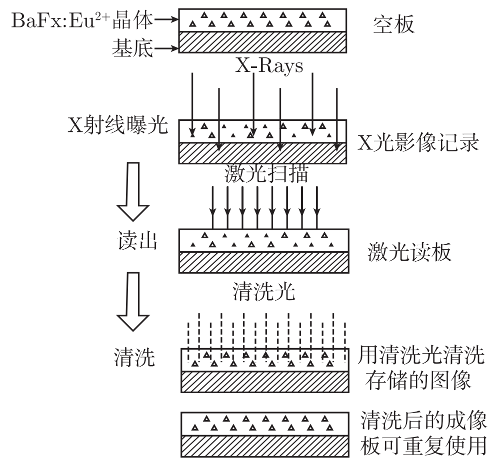


图 4.8 成像板成像原理

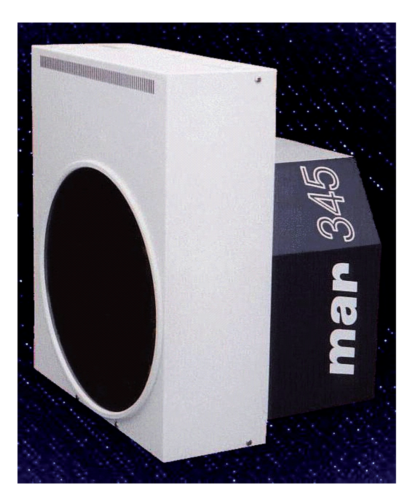


图 4.9 Mar345 成像板

IP 灵敏度高, 动态线性范围宽, 空间分辨率较高, 测量面积大, 背景低, 可重复使用, 但测量、读出和消光需分开进行, 读出时间一般需要几十秒, 相对于 CCD 过长 (表 4.2).

表 4.2 Mar345 成像板性能参数表

像板直径	345mm
像素大小	100μm×100μm
灵敏度	1 个 X 射线光子 (8keV)
内部噪声	1~2 等效光子
动态范围	131 000
读出时间	~100s

4.4.5 电荷耦合器件探测器

电荷耦合器件探测器 (CCD)[15,16] 属固体探测器的一种, 探测器阵列中的每个单元都相当于一个金属氧化物半导体电容 (MOS), 一般通过在 P 型硅衬底上热氧化生成一层氧化薄膜 SiO_2, 然后再蒸镀一层金属制成. 对 MOS 电容器的金属层进行光刻, 制成间距很小的一些栅极. 栅极上加正电压, 硅片中的多数载流子 (空穴) 被排斥形成耗尽层, 而在硅的表面层下出现一个位阱, 所加电压越高, 耗尽层就越深. 此时, 负电荷落入位阱就被俘获, 起到储存电荷的作用. 在 CCD 各个栅极上加上具有相对相位延迟的时钟脉冲, 就可以实现电荷转移, 配备适当的读出电子学线

路, 就得到了一维或二维 CCD 阵列. 在 CCD 单元上形成的电荷量正比于入射光强, 这是 CCD 光学成像的基础.

X 射线 CCD 探测器分为直接探测和间接探测两类. 前者通过增大耗尽层的厚度直接对入射 X 射线进行探测. 而目前应用于同步辐射实验中的 CCD 主要采用间接探测方法, 即通过转换靶 (闪烁体或磷光体) 将入射的 X 射线转换成可见光, 通过光学耦合系统 (光学透镜组、光导纤维或图像增强器与透镜系统组合) 传送到 CCD 芯片进行图像读出 (图 4.10、图 4.11、表 4.3).

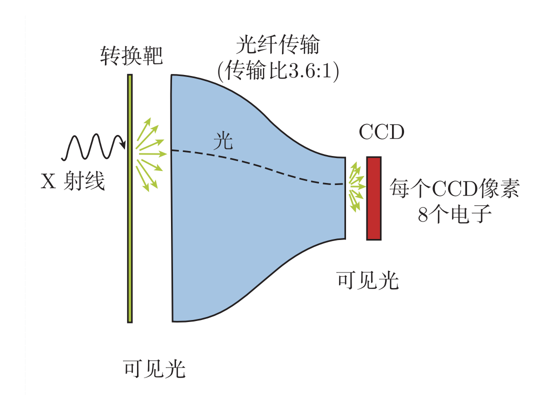


图 4.10　X 射线 CCD(光纤耦合) 结构示意图

图 4.11　ADSC-CCD(Q210) 示意图

表 4.3　ADSC-CCD(Q210) 性能参数表

有效面积	210mm×210mm
像素大小	51μm×51μm
空间分辨 (FWHM)	90μm
前端增益 (电子/X 光子)	8.5(@1Å)
最大阱深 (电子)	440 000
读出噪声 (电子)	10(9s)
读出时间 (2×2)	1s

4.4.6　硅微条探测器

硅微条探测器 (SMD)[17] 是近十几年来首先在高能物理研究领域迅速发展起来的一种定点探测器. 它是以 pn 结为基础研制成的, 多数结构采用 p^+-n^--n^+ 形式[18]. 早先的硅微条探测器为单边读出, 随着技术水平的提高, 采用双金属层等新技术工艺, 科学家研制成双边读出的硅微条探测器[19,20]. 即在一片 n 型硅片的两面, 通过氧化和离子注入法、局部扩散法、表面位垒法及光刻等先进技术工艺, 分别制成重掺杂 p^+ 型和 n^+ 型微条. 这种探测器有 p^+ 型和 n^+ 型上下两层读出条, 这

两层读出条相交成一定的角度, 因而具有两维的位置测试能力. 其工作原理为：在两侧条型 pn 结加上负偏压时, 耗尽层在外加电场的作用下几乎扩展到整个 n- 型硅片, 实现基本全耗尽, 动态电阻很大, 漏电流很小, 同时减小了电容, 压低噪声. 待测粒子通过时, 产生电子–空穴对, 在 p 型和 n 型两边读出条上都读出电信号, 得到二维信息 (图 4.12).

硅微条探测器具备以下优点：①非常好的位置分辨率 (微米量级); ②很高的能量分辨率 (比气体探测器约高一个数量级); ③很宽的线性范围; ④非常快的响应时间 (5ns 左右), 可以实现高计数率, 可超过 10^8/(cm·s). 硅微条探测器的缺点是对辐射损伤比较灵敏, 电子学相对复杂, 大面积制作成本较高. 由于其出色的空间分辨能力和高速响应能力, 目前在同步辐射领域, 尤其第三代光源上的应用越来越多.

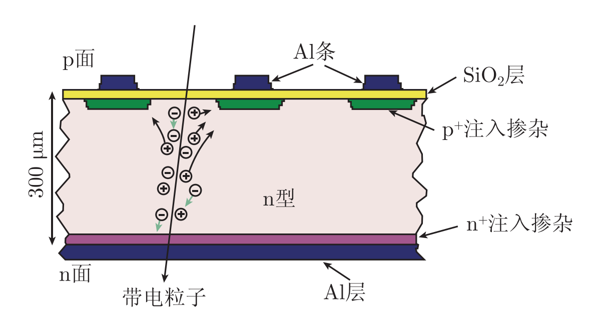


图 4.12　单边读出的硅微条探测器截面图

图 4.13 是瑞士光源研发的硅微条探测器 MYTHEN[21], 每个模块有 1280 根. 对衍射测量, 如果使用传统的闪烁体探测器测量一个 90° 范围、分辨率 0.01° 的衍射谱, 需要 2~3h, 根本无法开展动态研究. 如果使用多个 MYTHEN 组成的阵列, 覆盖 80° 的范围、分辨率 0.004°, 读出时间可以达到 250μs, 不仅可以极大地提高实验效率和实验数据的质量, 而且可以开展动态研究.

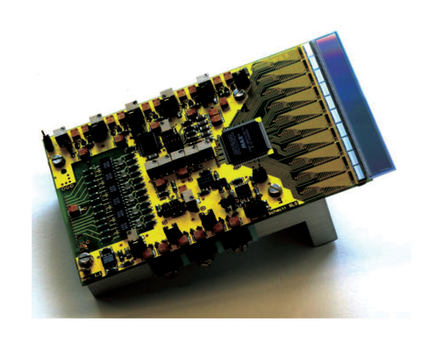
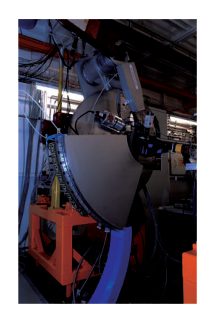



图 4.13　瑞士光源开发的硅微条探测器 MYTHEN 及其应用

4.4.7　像素阵列探测器

像素阵列探测器 (PAD)[22] 是最有发展潜力的同步辐射探测器之一. PAD 将半导体探测单元 (二极管) 阵列通过专用集成电路技术 (ASIC) 集成捆绑, 每个单元都有独立的微电子学读出直接对信号进行并行处理. 传统 X 射线 CCD 一般采用分段输出 (如 16 路), 而 PAD 则是数百万路并行输出, 从而有效克服了传统 Ge 或 Si 半导体探测器计数率的"瓶颈"限制, 计数能力提高几个数量级. 此外通过对背衬阳极电子学的处理, 可以获得光子的能量信息, 使 PAD 具有能量分辨能力. 根据灵敏区和电子学是否建立在相同的基片上, 像素阵列探测器分为单一像素阵列探测器和混合像素阵列探测器. 作为探测器的矩阵和相配的读出电子学矩阵只是在最后一步才连接在一起, 两部分的工艺流程相对独立. 这就是说, 混合技术的探测器和电子学部分可以根据需求各自采用不同的材料和处理方法, 从而达到最先进的水平. PAD 和 ASIC 是当前探测器发展的核心领域, 其技术的完善和进步不仅使同步辐射实验效率得到提高, 而且为新的实验方法和领域的拓展提供了可能.

如果荧光成像能够用于测量元素的空间分布, 使用传统的扫描方法逐点得到每个点的能谱分布, 需要几天甚至十数天的时间, 借助目前高亮度同步辐射光源、高效率的多元探测器和优化的算法软件, 获得一幅荧光分布图像也需要数小时的时间. 使用每个像元都具有能量分辨能力的线探测器或面探测器, 则可以成倍地减少数据获取时间. 图 4.14 是日本滨松公司的 64 元 CdTe 探测器[23], 64 个探测元能够同时测量 X 射线的能谱. 每个探测元有 5 个比较器和计数器, 能够同时对 5 种元素进行荧光分析. 这种探测器极大地缩短了荧光成像的测量时间, 使得获取动态元素分布图像, 研究元素迁移成为可能.

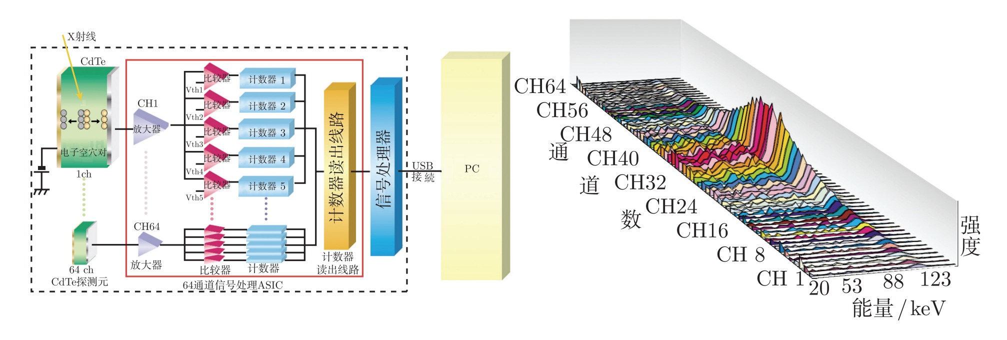


图 4.14　64 元能谱测量探测器及其获取的数据

4.5　同步辐射光束位置监测器简介

本节对同步辐射光束线中广泛使用的 X 射线位置监测器 (X ray beam position

monitor, XBPM) 做一简单介绍.

无论是光束线调试还是实验过程中设备或样品的准直, 经常要对 X 射线的位置进行测量. 而随着光源性能、光学元件水平和实验技术的不断发展, 同步辐射研究工作对实验光束性能的要求越来越高, 光的稳定性已经成为第三代先进同步辐射装置的重要性能指标. 由于第三代同步辐射装置发射度小, 实验光束往往工作在微米、纳米尺度. 要获得高质量的实验数据, 就要保持实验过程中光束性能的稳定, 因此对光源和光束传输稳定性的监测和控制就显得尤为重要. 而其中光束位置的监测最为关键, 也最为常用. X 射线位置监测器就是专指用来检测 X 束流位置的探测器.

根据使用环境的不同, XBPM 可以分为真空内使用与非真空使用两种; 而根据使用位置处束流热负载的不同, 可以分为冷却型和非冷却型.

目前, 同步辐射装置上使用和发展的 XBPM 有多种类型, 主要包括: ① 光敏丝型 XBPM; ②刀片型 XBPM; ③四象限型 XBPM; ④ PIN 反射型光电二极管等, 分辨率都可以达到微米量级, 并有成熟的商品供应.

4.5.1 光敏丝型 XBPM

光敏丝型 XBPM 是指利用光敏丝测量 X 射线位置的一类探测器[18,19]. 既可以是单丝, 也可以是双丝, 它具有结构设计简单, 功能多样的优点, 但有线性范围比较小、不适宜长时间照射 (白光模式工作) 的缺点, 故一般常用于光束线上确定光斑的形状与位置.

图 4.15 给出在北京同步辐射装置使用的双丝型 XBPM 的结构示意图[20], 它主要由两根平行的光敏丝、两块平行的偏压极板构成. 光敏丝一般采用直径约 0.1mm 的镀金钨丝, 通过绝缘材料固定在无氧铜框架上, 并通过导线接到外部接线柱上, 与地形成回路. 当同步光通过双丝型 XBPM 时, 上、下光敏丝受到光子的照射, 由于光电效应, 表面发射出光电子, 光电子被两侧的偏压极板收集, 使用电流表可以测得上下丝的电流信号. 在入射光谱不变 (即储存环电子能量和磁场条件不变) 的情况下, 光敏丝在单位时间内发射的光电子数目与表面的入射光强成正比, 因此, 通过光敏丝的扫描可以得到光束的位置及分布. 而在入射光束形状固定时, 将两根光敏丝分别置于光斑两侧, 当同步辐射光垂直位置发生变化时, 上、下光敏丝的电流信号就会相应地增大或减小, 根据这两路光电流的变化情况, 就能够得到同步光斑的位置变化信息, 图 4.16 为北京同步辐射装置使用的双丝 XBPM 实物图.

光敏丝型探测器使用机械装置驱动, 对光束截面进行扫描测量, 就能得到光束的空间分布和光束的绝对空间位置, 故又称其为丝扫描型位置探测器 (WBPM), 图 4.17 是上海光源插入件光束线使用的十字交叉双丝扫描探测器. 两根光敏丝互相绝缘安装在同一个机械固定装置上, 该机械装置能够在 45° 方向运动, 使十字交叉

的两根光敏丝分别在水平和垂直方向扫过 X 光束截面, 得到光束的水平和垂直方向的光束强度分布[24].

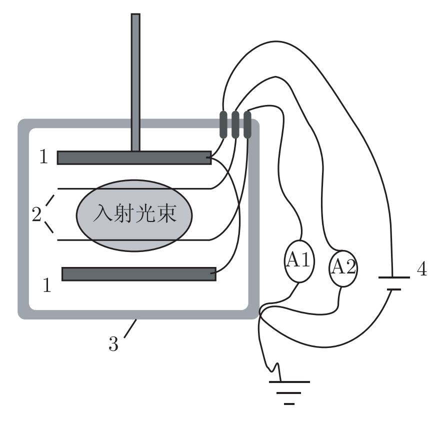


图 4.15　双丝 XBPM 结构示意图

1. 偏压板; 2. 光敏丝; 3. 真空管壁; 4. 偏压电源; A1、A2. 监测上丝与下丝的电流计

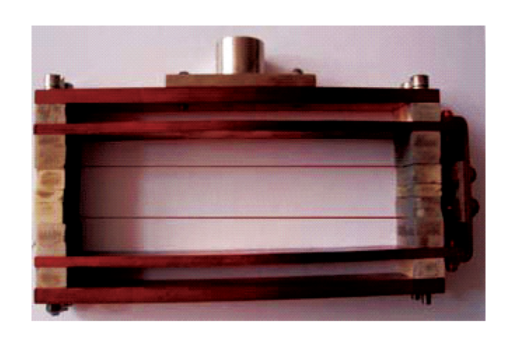


图 4.16　北京同步辐射装置使用的双丝 XBPM

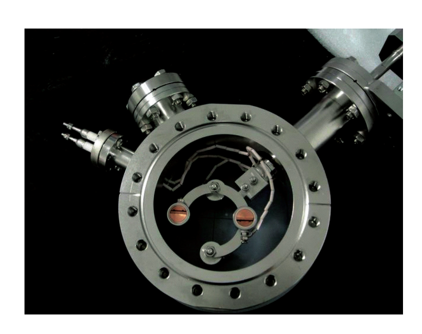


图 4.17　上海光源交叉丝扫描 X 光束位置探测器

4.5.2　刀片型 XBPM

刀片型光束位置监测器是一种基于光电子发射原理设计的光束一维位置探测

器. 以北京同步辐射装置使用的刀片型 XBPM 加以介绍[21]. 这种 XBPM 主要由两块表面抛光的楔形钨片和一块偏压板组成, 结构如图 4.18 所示. 上、下钨片通过固定框架固定在同一平面内, 且保持刀片平面与入射光方向成 2° 的夹角. 采取 X 射线掠入射方式, 原因有：一是应用时 XBPM 置于束线边缘, 不对实验用 X 射线产生影响; 二是可有效减小刀片的热负荷; 三是提高光电效率; 四是能够有效加装收集电极板. 带有正高压的收集电极板正对刀片受光面一侧安装, 在电极板与刀片间将产生收集电场, 光电子将会在这个电场作用下收集到偏压板, 以防空间电荷影响信号. 两刀片分别通过两路电流计接地. 当同步光照射到 XBPM 的上下刀片时, 从其表面激发出光电子, 激发的光电子由偏压板收集, 这样在上、下刀片分别形成了光电流信号, 通过电流计进行测量. 光电流的强度与照射到刀片上的 X 光束强度成正比. 当同步光位置发生上下移动时, 由于着光面积的变化, 上下刀片的光电流会分别增大或减小. 根据光电流的这种相互变化关系就可以得到同步光在垂直方向位置的变化信息.

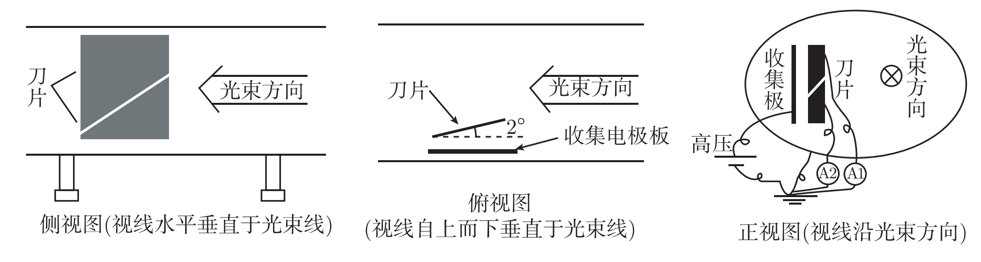


图 4.18　双刀片型 BPM 结构示意图

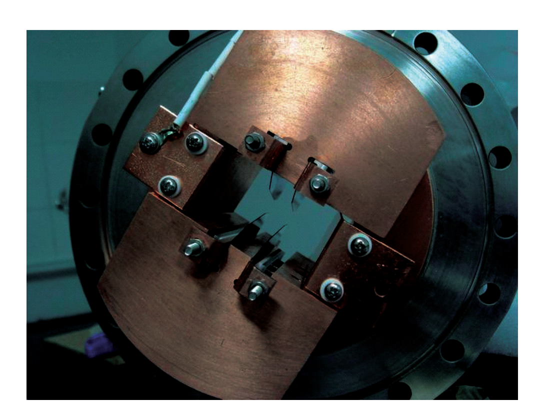


图 4.19　CVD 金刚石片四刀刀片式 XBPM

刀片型 XBPM 由于其经久耐用, 线性范围大的优点而被不少同步辐射实验室应用于前端区的同步光监测[22,25]. 图 4.19 是上海光源真空腔内波荡器光源使用的刀片型 XBPM, 刀片采用镀金的化学蒸汽沉集法 (chemical vapor deposition, CVD)

制作的金刚石刀片, 刀片位置布置在光束边缘处以免妨碍光束线用光, 因此可以用于光束位置的在线监测和提供光束稳定信号[24].

4.6　同步辐射探测器技术的发展

探测器的发展是一项技术难度很高的工作. 现在的探测器已经是非常复杂的设备, 每一步的改进都涉及探测物理各种技术的限制. 此外由于实验的多样性使得任一单一的探测器很难满足所有应用研究的需要, 甚至在同一个实验中对探测器的要求也会因为样品的变化或实验技术的进步 (方法学或束线设备技术改进) 而发生改变, 高灵敏度、高探测效率、高空间分辨、高时间分辨、高能量分辨、大的探测面积等都是同步辐射探测器追求的目标.

目前同步辐射装置数目的快速增长和第四代 X 射线光源的出现促进了各个装置的合作, 探测器的发展将带来巨大的共同效益. 因此探测器的发展往往需要各个同步辐射装置相互联合并推动与探测器制造厂家和专门的研究部门密切合作. 本节简单介绍当前国际上同步辐射探测器发展的几个热点领域.

4.6.1　高灵敏度大面积探测器

同步辐射领域的吸收边散射实验需要大面积、高位置分辨率并对单光子灵敏的探测器. 当前发展大面积和高灵敏度探测器的方向主要有两种选择：CCD 和复合像素探测器. 前者相对成熟, 在使用的面探测器中占 90%. 通过耦合光学系统将荧光靶上的光信号传送到 CCD 芯片可以获得好的灵敏度、高的探测效率和大的有效探测面积. 这种技术已经很成熟, 但 CCD 芯片技术仍在不断发展, 量子效率、像素井深和有效面积都将有进一步发展. CCD 面探测器探测效率的提高受荧光靶位置分辨需求的限制. 高量子效率决定能否在噪声基础上识别单光子. CCD 的特点和活力决定了其在今后很多年内会继续广泛应用于同步辐射研究中.

复合型像素探测器 (hybrid pixel detector, HPD) 是将高质量探测元 (高阻半导体：Si) 与读出结构结合起来, 使每个像素享有独立的电子处理通道. 高度集成的特殊微电子线路板使这种大规模并行处理与读出成为可能. 读出集成电路捆绑在探测像素单元背面, 每个像素分别连接. 当前多数为同步辐射和成像应用设计的探测器, 如 PILATUS、XPAD 和 MEDIPIX, 都具有能量分辨功能, 并可运行在光子计数模式. 这类探测器几乎无噪声, 具有大的动态范围.

HPD 的限制在于易受辐射损伤以及像素尺寸及数量, 需要改进芯片和读出工艺以解决各种技术上的限制, 如抗辐射性, 像素尺寸及完美性, 能量分辨差, 低强度等.

4.6.2 高效探测元的发展

探测器的效率在任何一个同步辐射实验中都是关键的参数. 探测效率的降低意味着光子数的浪费. 在光子极限实验中要求探测效率接近 100%, 这限制了探测器的选择以及实验的可能性. 在使用高分辨非弹性散射技术研究低能电子激发的实验中, 单光子灵敏的位置灵敏探测器的使用被证明极其成功. 在这类应用中单光子状态的像素探测器表现非常出色. 但是现有的基于硅的探测单元只在接近 10keV 处能保持较高效率, 而要满足声子和震动谱学实验的要求, 这类探测器需要在 30keV 处仍保证很高的探测效率.

在高能 SAXS/GISAXS 实验中也需要发展二维高效探测器. 而核共振散射实验亦对探测器的效率提出迫切需求. 对于生物样品, 高能和高效率可以有效降低辐射损伤. 如对低元素样品进行硬 X 射线相位衬度成像实验, 最优信噪比需要能量到 50keV. 而在高能量的同步辐射实验中, 最大的难题是既要有高的探测效率, 又要保持高的空间分辨率.

探测器探测效率提升与将 X 射线转化为可测量光信号的转换介质的性能改进密切相关. 转换介质的厚度与探测器空间分辨之间需要权衡考虑. 对于中等能量 ($<$20keV) 和不很高的空间分辨率 (几十微米), 可以找到合适的材料, 效率接近 100%. 对于高能或中低能但空间分辨很高的测量, 效率与空间分辨就会产生矛盾：转换靶厚度增加会提高吸收效率, 进而提高探测效率, 但空间分辨率会变差. 目前高能或高分辨的探测器效率仅有百分之几, 对于一些特殊实验甚至低于 1%. 探测器效率的任何一点改进都会对促进实验发展产生显著效果.

探测单元的发展目前主要有两个方向：高分辨的荧光靶和基于高原子序数的半导体材料探测单元. 最近在高能物理、航天、医疗等其他领域, 半导体探测单元发展取得不断突破 (GaAs、CdTe 或 CdZnTe). 对于同步辐射需要高分辨 (微米、亚微米) 的荧光屏技术. 探测单元的发展涉及不同材料研究领域的进展, 难度大、进展困难, 需要多方的合作和共同努力.

4.6.3 快速成像相机技术

发展适当灵敏度的超快速相机将突破当前动态研究中成像技术的限制. 以对颗粒材料的干、湿状态监测实验为例[26], 用可见光、电镜等技术只能看二维、表层的情况, 而超快 X 射线显微成像则是研究粒状材料动态和相变的有力工具 (图 4.20), 可以直接提供毫秒量级的剪切、搅动等三维状态的动态信息.

大多数成像探测器都是间接探测器, 即使用荧光转换靶将 X 射线转化为可测量光信号再用 CCD 芯片进行测量. 由于光子通量高所以都采用积分型探测器. 由于应用的需要, 这类探测器像素都很小. 而实际上探测器的空间分辨率取决于转换靶, 像素大小则可通过光学系统进行调节. 直接探测器指直接用 CCD 成像或像素

探测器进行测量, 耐辐射损伤差, 像素大小固定, 在成像领域并不适用.

$W=1\%$ $W=3\%$ $W=7\%$

图 4.20 不同水分比下的玻璃孔洞和沙粒的行为研究

目前欧洲同步辐射装置 (ESRF) 使用的快探测器读出时间仅几个毫秒, 1s 可以收集数百张图像. 而其他科学领域和军事上的应用发展将有助于突破快 X 射线探测器的极限.

除了常规 CCD, 互补型金属氧化物半导体 (CMOS) 发展潜力和空间也很大, 它具有很多特殊性能, 如可以提供电子快门, 可以指定区域读出, 读出时间快等. 此外寻找合适的快响应转换靶以及正确的光学匹配等相关技术的发展也很重要.

4.6.4 时间分辨复合型像素计数探测器

当前探测器或者具有高时间分辨 (APD) 或者具有大面积及高空间分辨, 复合型像素探测器 (HPD) 可同时兼具这两方面的特点. 其发展方向是达到微秒甚至纳秒分辨的探测器. 这类探测器可以用来实时观测分子反应动力学、磁化强度动力学过程, 也可用来观测微秒–亚微秒量级的蛋白质折叠、两性分子自组装、液体晶体取向变化等.

当前多数在研究的 HPD 为光子计数型, 每个像素含独立电子快门和数值计数器. 可通过控制快门得到亚微米计数速率, 极限分辨取决于单光子测量过程, 一般几百纳秒.

当前 Pump-Probe 实验效率极低, 一个循环只能得到一幅图. 使用快时间分辨探测器可以有效解决这一问题. 使用雪崩型光电二极管代替 PIN 二极管, 灵敏度提高, 时间分辨可以达到纳秒量级, 相当于计数率提高两个量级.

4.6.5 能量分辨二维探测器

带有能量分辨能力的二维探测器将对同步辐射实验产生重大影响. 例如：在高能量区域的高分辨谱仪应用中, 可以不用扫描分析器, 使实验效率和分辨率都获得显著提高；而在各种衍射、散射实验中可祛除各种本底, 有效捕捉弱信号；此外二

维能量分辨探测器还可以突破传统实验方法的局限, 开辟一系列新型实验方法和手段, 大大提高同步辐射光源的利用效率.

目前最有希望获得适用于同步辐射应用的能量分辨二维探测器的技术路线是将像素阵列与并行读出结合起来. 而另一个技术发展方向则是将传统的半导体冷却探测器制作成大面积的二维阵列.

刘 鹏 黎 忠

参 考 文 献

[1] Winick H, Bienenstock A. Synchrotron radiation research. Ann Rev Nucl Part Sci, 1978, (28): 33–113.

[2] 冼鼎昌. 神奇的光 —— 同步辐射. 长沙: 湖南教育出版社, 1994.

[3] 曹昌祺. 电动力学. 第 2 版. 北京: 人民教育出版社, 1979.

[4] Tzu H Y. On the radiation emitted by a fast charged particle in the magnetic field. Proc of the Royal Society, 1948, A (192): 231–246.

[5] 杰克逊 J D. 经典电动力学 (下册). 朱培豫译. 北京: 人民教育出版社, 1980.

[6] 刘祖平. 同步辐射光源物理引论. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2009.

[7] 中国科学院上海应用物理研究所. 上海软 X 射线自由电子激光试验装置 (X 射线自由电子激光预制研究) 项目建议书 (讨论稿), 2007.

[8] 中国科学院基础科学局. 科技条件平台与基础设施建设专题研究报告之五 —— 大型科学设施建设问题研究及附件. 美国能源部大科学设施二十年规划 (附件 3). 国际上一些大型科学设施的发展情况 (附件 5), 2003.

[9] Sands M. The Physics of Electron Storage Rings. An Introduction. SLAC-pub-121. Stanford: Stanford Linear Accelerator Center, 1970.

[10] 金玉明. 电子储存环物理. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2001.

[11] Murphy J. Synchrotron Light Source Data Book. Version 2.0 BNL-42333. Brookhaven: Brookhaven National Laboratory, 1990.

[12] Chao A W, Moser H O, Zhao Z, et al, Accelerator Physics, Technology and Applications: Selected Lectures of the OCPA International Accelerator School. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte Ltd, 2004.

[13] 魏宝文. 未来十年大科学装置发展前瞻. 同步辐射光源和自由电子激光 (第六章) 和简短的结论 (第十二章). 2007.

[14] http://www.lightsources.org/.

[15] http://www.nsrl.ustc.edu.cn/.

[16] http://www.ssrf.sinap.ac.cn/.

[17] 孙葆根, 何多慧, 卢平, 等. 光电效应光位置检测器的性能分析. 强激光与粒子束, 2000, 12: 652.

[18] Burger S, Pattison P, Rafael A A. Development of a wire detector for the Swiss light source. SNBL Annual Report, 2000: 17–19.

[19] 董淑强, 李明, 石泓, 等. 北京同步辐射生物大分子站稳定性监测系统. 核技术, 2008, 31(7): 481–484.

[20] Li M, Shi H, Dong S Q, et al. Physical design of an SR beam position monitor of double wedge-blade type. Nuclear Techniques, 2008, 31(12): 1–5.

[21] http://pilatus.web.psi.ch/index.htm.

[22] Sakurai M O, Takahashi S, et al. J Synchrotron Rad., 1998, (5): 1195–1198.

[23] http://jp.hamamatsu.com/products/x-ray/pd451/C10413/index_ja.html.

[24] 黎忠, 王纳秀, 韦资华. 上海光源 X 射线位置测量系统设计报告,2007.

[25] Wilfried Schildkamp C P. Position monitor and readout electronics for undulator and focused bending magnet beamlines. Rev Sci Instrum., 1995, 66(2): 1956.

[26] http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/StructMaterials/ID15/Scientific_applications/granular-materials.

第 5 章 同步辐射 X 射线衍射、异常衍射

1912 年劳厄 (M. Laue)、弗里德里希 (W. Friedrich) 和克里平 (P. Knipping) 成功地观察到 X 射线透过硫酸铜晶体后出现衍射斑点, 发现了晶体衍射. 随后, 劳厄把二维光栅衍射理论推广到三维光栅情况, 得到了描述晶体 X 射线衍射著名的劳厄方程, 对衍射现象进行了解释. 劳厄的发现引起布拉格父子 (W.H.Bragg, W.L.Bragg) 的极大关注. 1912 年夏, W.L. 布拉格做 ZnS 晶体的 X 射线透射实验, 预示了晶体的晶面对 X 射线反射, 10 月他导出了著名的布拉格方程, 拉开了 X 射线结构分析的序幕. 此后, X 射线衍射发展成为材料结构分析最重要的工具.

1992 年 Strager 等发表了 X 射线异常衍射精细结构的论文, 随后, 该技术被广泛应用到各种材料的结构表征. 该技术将 X 射线衍射和 X 射线精细结构技术结合起来, 通过测量特定衍射峰的强度随能量 (在某特定元素的吸收边附近) 的变化, 获得特定位置某种元素周围原子的局部精细结构. 由于该技术既具有 X 射线衍射的晶体选择性 (衍射峰的选择), 又具有 X 射线精细结构的元素选择, 同时还具有多波长 X 射线衍射方法的特点, 因此, 是材料结构分析的重要工具. 本章主要介绍如何理解 X 射线异常衍射精细结构谱以及如何从中得到有用的信息, 关于 X 射线异常衍射精细结构谱的分析, 读者可参阅专门关于 X 射线异常衍射精细结构谱分析的书籍.

5.1 实 验 装 置

5.1.1 光束线配置

在运动学框架下, 晶体的衍射可以用布拉格衍射方程来描述

$$2d\sin\theta = \lambda \tag{5.1}$$

式中, d 为晶面间距; θ为衍射角; λ 为衍射波长. 由式 (5.1) 可以看到, X 射线衍射测量方式主要有两种, 即固定入射 X 射线波长 (单色光), 通过探测不同角度的衍射强度来获得样品中的不同晶面值, 即角散模式; 另外, 还可以固定衍射角度, 通过改变入射 X 射线的波长来获取样品中的不同晶面值, 即能散模式. 对于不同的衍射模式, 同步辐射 X 射线衍射光束线的配置则会有所不同, 即使对同一种衍射模式, 因不同的同步辐射光源, 或因不同的空间或边界条件的限制, 同步辐射衍射光束线

的配置也会稍有不同. 一般来说, 同步辐射衍射光束线配置的主要光学元件有准直镜、单色器、聚焦镜, 如图 5.1 所示.

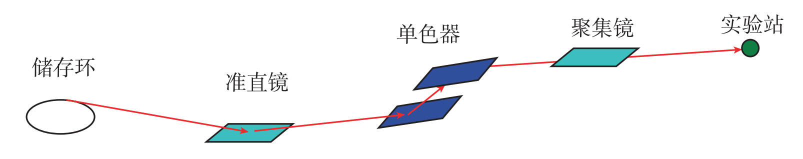


图 5.1 同步辐射衍射光束线主要光学元件配置示意图

根据不同同步辐射光源和光束线物理目标的要求, 对这三个主要的光学元件会有不同的取舍. 前置准直镜, 后置聚焦镜, 中间放置单色器的配置通常称为标准配置. 有的衍射束线只配置单色器和聚焦镜, 且聚焦镜有放置在单色器前面的, 也有放置在单色器后面的. 也有的衍射光束线只使用聚焦镜, 这样配置只能用于能散模式. 图 5.2 中给出了几种主要的同步辐射衍射光束线主要光学元件配置方式.

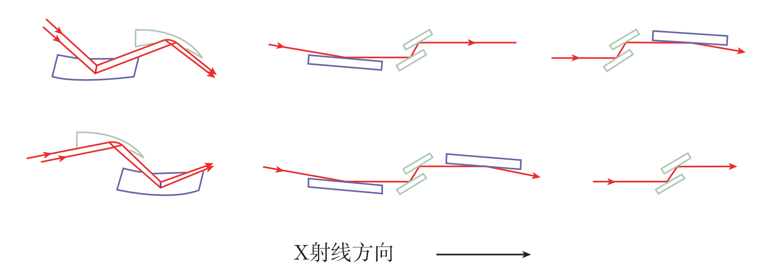


图 5.2 同步辐射衍射光束线几种主要的光学元件配置方式示意图

1. 准直镜

准直镜通常设计成平面镜, 通过压弯机构形成所需曲率的柱面镜, 如图 5.3 所示. 使用准直镜的目的是将从储存环引出的带有一定垂直发散度的同步辐射光束, 经过准直镜后形成准平行的出射光束. 这样一束 X 射线入射到单色器上, 单色器的传输效率提高, 能量分辨率也得到提高. 对某些同步辐射实验方法, 如能散模式的 X 射线衍射, 对入射 X 射线的能量分辨率本身没有要求, 在光束线的配置上也可以不使用准直镜. 准直镜镜体一般由几十毫米厚的硅基底上镀一层几十纳米的金属膜组成. 常用的金属膜表层有Ni, Rh, Pt, Au等. 具体采用什么镀层应根据光束线的适用能量范围、掠入射角、反射本领等经过光学追迹模拟确定. 总的原则是尽量避免金属元素吸收边对反射效率的影响. 为了适应较宽的能量范围, 也可以采用在镜面上并排镀有不同的金属反射层, 以便对不同的能量波段进行切换. 由于准直镜接受的是白光 (即光源能量范围内的所有能量的 X 射线), 为避免高热负载造成的镜面形变, 通常需要对准直镜进行冷却.

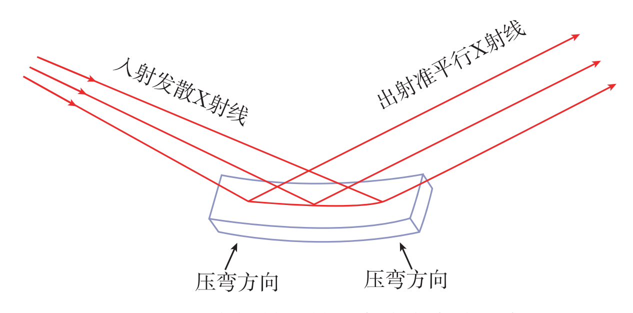


图 5.3 同步辐射衍射光束线准直镜示意图

2. 聚焦镜

聚焦镜所用的材料与准直镜类似. 不同的是聚焦镜的目的是使入射到其上的 X 射线束在聚焦镜后所需的位置上汇聚成焦斑. 如果聚焦镜仅用于垂直方向上聚焦光束, 则与准直镜基本类似, 通过对平面镜压弯达到一定曲率, 使入射光束在垂直方向上汇聚, 如图 5.4(a) 所示. 大多数情况下, 聚焦镜不仅要用于垂直方向上的聚焦, 也要用于水平方向上的聚焦. 因此, 聚焦镜的镜面可以被设计成柱面, 通过压弯机构使柱面压弯成超环面, 以实现水平和垂直两方向上聚焦. 图 5.4(b) 给出了超环面镜示意图. 当聚焦镜置于单色器后面, 其接受的是来自单色器单色化的 X 射线, 且单色 X 射线以毫弧度量级的掠入射角照射到聚焦镜镜面上, 聚焦镜所承受的功率密度大为降低, 通常也可以不对聚焦镜进行冷却, 但对第三代同步辐射装置, 由于从储存环引出的 X 射线的亮度[光子数/(mm^2·$mrad^2$·s·0.1%BW)]较高, 必须对所有光学元件进行冷却. 当聚焦镜置于单色器前面, 其直接接收来自储存环的白光, 所承受的功率密度较高, 总是需要对聚焦镜进行冷却.

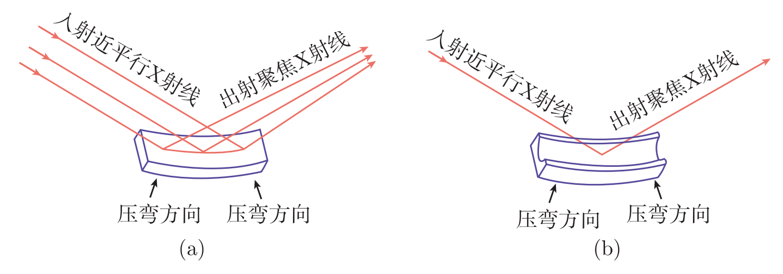


图 5.4 同步辐射衍射光束线聚焦镜示意图

(a) 为平面镜压弯; (b) 为柱面镜压弯

3. 单色器

单色器是同步辐射光束线的核心部件之一, 对于具有能量选择功能的光束线, 单色器是必不可少的. 从白光同步辐射束中选择所需要的单色 X 射线是使用单

色器的主要目的. 对于同步辐射 X 射线衍射光束线, 常用的单色器晶体有Si(111), Si(220), Si(311), Si(511), 以及相应的Ge单晶. 可用于同步辐射 X 射线光束线的单色器有多种形式, 最常用的是双平晶单色器, 如图 5.5(a) 所示. 即由一对具有相同衍射面的平面晶体组成, 以保证单色器前入射 X 射线的方向与单色器后出射 X 射线的方向不发生改变. 双平晶单色器的 X 射线出射高差 D_0 表示为

$$D_0 = 2D\cos\theta_{\mathrm{B}} \tag{5.2}$$

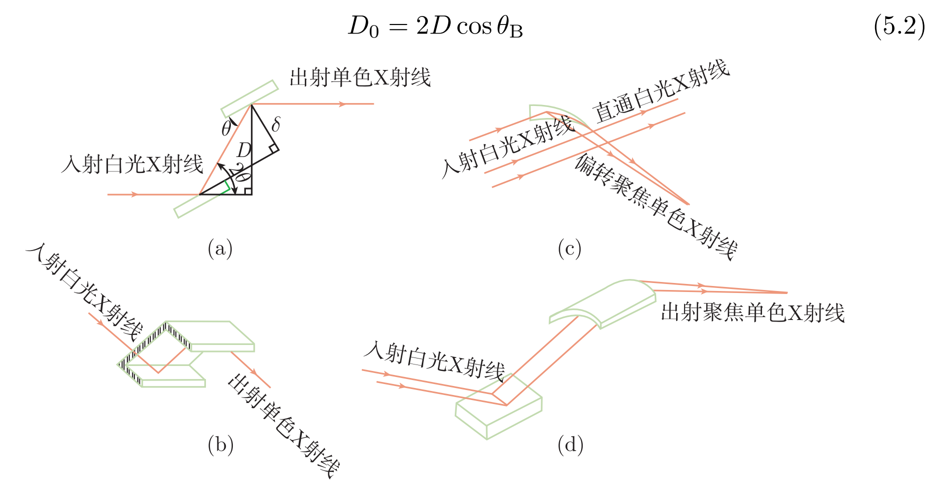


图 5.5　同步辐射衍射光束线常用单色器类型

(a) 固定出口双平晶单色器; (b) 切槽双平晶单色器; (c) 三角弯晶单色器; (d) 双晶弧矢聚焦单色器

式中, D_0 为常数. 通过设计保证两晶体间距 D 与单色器晶体衍射角度 θ_{B} 的余弦乘积不变, 那么选择不同能量 (或 θ_{B}) 时, X 射线出射高差不变. 这种固定出高的双平晶单色器对于进行能量扫描的相关实验是极为有利的. 除此之外, 同步辐射衍射光束线还可以使用切槽双晶(两晶体相对位置固定不变) 和三角弯晶单色器, 前者可以方便地选择单色 X 射线能量, 但不保证出射光的高差不随单色 X 射线能量的变化而不发生改变, 如图 5.5(b) 所示; 后者由一块晶体组成, 通常垂直放置, 用于水平分束、单色、聚焦, 如图 5.5(c) 所示. 一块晶体的单色器通常只用于选择单一能量的 X 射线, 不用于任意选择单色化的 X 射线波长. 对于双晶单色器, 也可以采用第一晶体为平晶, 第二晶体为弧矢 (sagittal) 压弯的柱面晶体, 如图 5.5(d) 所示. 该单色器不仅可用于选择单色 X 射线能量, 还可以在水平方向上使单色 X 射线聚焦, 但是调节单色器繁琐, 且稳定性容易受到影响是该单色器的不利方面. 为了进一步提高光束线的能量分辨本领, 也可以配置多组晶体. 不管采用何种单色器, 第一晶体总是直接接受白光, 承受的热负载较大, X 射线的入射角较大, 因而热功率密度较高, 对单色器进行冷却几乎是不可避免的. 常用的冷却方式有间接水冷, 直接水冷以及液氮冷却方式, 至于用什么方式冷却恰当, 应当根据同步辐射光源的实际情况进行热分析模拟计算而定.

对于一条同步辐射 X 射线光束线, 除了主要的光学元件及冷却系统以外, 还必须配置真空维护系统, 如机械泵、分子泵、离子泵、Ti泵中的一种或几种; 束线监视系统, 如监视光斑形状的荧光靶、监视光束位置的 BPM、监视真空度的真空规计、监视冷却状态的报警装置、监视各光学元件位置的光栅显示器或编码器; 限光系统, 如限制光束尺寸大小的光阑、狭缝等; 控制系统主要用于调节和控制光束线上各光学零部件的姿态、位置, 以及整个束线的准直和调试. 表 5.1 示例给出了北京同步辐射装置 4B9A 光束线主要光学元件参数[1].

表 5.1 北京同步辐射装置 4B9A 光束线主要光学元件参数

光学元件	性能	参数
准直镜	调节方式	压弯柱面镜, 步进马达驱动调节压弯
	冷却状况	水冷, 30°C
	表面镀层	R_h, 500Å厚
	基底材料	Si
	镜体尺寸	1000mm(长) × 80mm(宽) × 70mm(厚)
	光学表面	1000mm(长) × 70mm(宽)
	掠入射角	3.8 mrad
	距光源距离	13.662 m
	纵向曲率半径	R_t = 719 054.0 cm
	表面粗糙度	<3 (rms) Å
	径向/横向面形误差	0.5/2 (rms)arcsec
单色器	晶体	Si(111) 双平晶
	冷却状况	水冷, 30°C
	一晶尺寸	60mm(宽) × 64mm(长) × 10mm(厚)
	二晶尺寸	60mm(宽) × 109mm(长) × 10mm(厚)
	距光源距离	16.376 m
聚焦镜	调节方式	压弯超环面镜, 步进马达驱动调节压弯
	冷却状况	无水冷
	表面镀层	R_h, 500Å厚
	基底材料	Si
	镜体尺寸	1000mm(长) × 80mm(宽) × 70mm(厚)
	光学表面	1000mm(长) × 60mm(宽)
	掠入射角	3.8 mrad
	距光源 距离	19.283 m
	纵向曲率半径	R_t = 564 054.0 cm
	横向曲率半径	R_s = 5.23 cm
	表面粗糙度	<3 (rms) Å
	径向/横向面形误差	0.5/2 (rms) arcsec

5.1.2 光束线指标

设计和建造同步辐射 X 射线衍射光束线, 通常要考虑以下光束线指标.

1. 入射光波长

由于传统的 X 光机, 其入射 X 射线波长是由靶材料元素的特征辐射决定的. 一种元素的靶材料提供一套特征辐射, 最常用于 X 光机的靶材料是 Cu 靶, 其特征辐射波长$\lambda(\mathrm{K}\alpha_1) = 1.540\ 61$Å, $\lambda(\mathrm{K}\alpha_2) = 1.544\ 44$ Å, $\lambda(\mathrm{K}\beta\ ) = 1.392\ 26$Å. 对于大多数的同步辐射 X 射线衍射光束线来说, 所涉及的能量范围都会覆盖Cu–Kα辐射能量. 对单一能量的 X 射线衍射束线, 其首选的波长为 1.54Å. 而对于储存环运行能量较高的同步辐射装置, 如欧洲的 ESRF (6GeV), 美国的 APS (7GeV) 和日本的 SPring-8(8GeV), 其光束线可能提供更高的 X 射线能量 (~100keV). 在这种情况下, 有限长度的空气段对 X 射线的吸收可以忽略. 用高能量 (或短波长) 的 X 射线进行 X 射线衍射实验明显的好处就是, 常规下 ($\lambda = 1.54$Å) 需要 120° 衍射角 (2θ) 收集的衍射谱, 在高能下 10° 以内就可以收集到. 这使得常规非常耗时 (小时量级) 的步进扫描方式, 可用足够好分辨率 (~80μm) 的面探测器在极短时间 (秒量级) 内完成.

2. 能量分辨率

同步辐射 X 射线光束线的能量分辨率是决定 X 射线衍射实验误差的主要因素之一. 然而, 使用双晶单色器的光束线, 其全光斑能量分辨率($\Delta E/E$) 一般为 2×10^{-4} 左右, 使得经过双晶单色器的 X 射线在Cu的特征辐射能量附近有 1~2eV 的带宽, 或者说, 相应的 X 射线波长有带宽约 0.0003Å, 晶面间距的误差也在相同量级. 如果在光束线上使用多组单色化晶体或使用多组狭缝进一步限制光束的大小及发散度, 所获得的能量分辨率还可以进一步提高.

3. 单色 X 射线强度

同步辐射光束线所能提供的入射 X 射线光强主要取决于储存环的电子能量和流强, 以及储存环上相应光源引出点所用的插入件及其性能参数. 就光束线本身来说, 要提高 X 射线的强度, 只有在合理的情况下, 尽可能多地接受来自光源点的辐射. 一般情况下, X 光机所得到的单色 X 射线强度小于 10^8cps(每秒计数), 而同步辐射装置光束线所得到的单色 X 射线强度一般都大于 10^9cps, 第三代同步辐射装置可达 10^{11}cps 以上. 在不损伤样品的前提下, X 射线的强度越高, 所得数据的信噪比越好.

4. 光源发散度

X 射线的发散度是影响晶体衍射数据精度的因素之一. 同步辐射 X 射线束的发散度由光源决定 (见第 1 章). 通常, 由 Bending Magenet、Wiggler 和 Underlator 等引出的 X 射线束的发散度一个比一个小. 整体而言, 第一代、第二代和第三代同

步辐射光源所得到的 X 射线的发散度也一个比一个小. 然而, 同步辐射光源的发散度比普通 X 射线机的发散度要小得多. 就同步辐射光束线本身, 要减小 X 射线束的发散度, 可以采用准直镜的方法. 将有一定发散度的入射 X 射线准直成近平行的光束; 对于采用聚焦镜的光束线, 增加光束线的长度, 尽量缩小 X 射线束的聚焦比, 使 X 射线的发散度不至于变得很差; 比较方便实用的方法是采用多组狭缝来限制光束的发散度, 这种通过狭缝降低 X 射线束发散度的方法同时伴随着能量分辨率的提高以及 X 射线强度的降低.

5. *光束焦斑尺寸*

通常, 由储存环上光源点引出的同步辐射 X 射线束到达实验站样品处要经过几十米的路径. 直接由储存环引出的同步辐射 X 射线束在不经过聚焦光学元件时, 光斑的尺寸随光束线长度的增加而增加. 当这样一束 X 射线到达实验站时, 其光斑尺寸一般都比较大, 不能直接用作衍射光源. 一种做法是缩短光束线的长度以减小光斑尺寸. 通常的做法是在光束线上添加聚焦光学元件, 如聚焦镜、Sagital 聚焦晶体等. 另外, 还可以使用狭缝组件来限制光斑的大小. 对于常规的同步辐射 X 射线衍射束线, 其光斑尺寸一般在几百微米至毫米量级, 对于微束 X 射线衍射实验, 其光斑要求在微米量级甚至更小.

5.1.3 实验站设备

同步辐射 X 射线衍射站因实验模式的不同, 通常配置的实验设备也不尽相同. 在此, 将同步辐射 X 射线衍射站的实验模式分为三种主要的类型, 即布拉格 (Bragg) 模式、德拜 (Debye) 模式以及劳厄 (Laue) 模式. 三种实验模式的衍射站所用设备相差较大. 图 5.6 给出了三种实验模式的示意图.

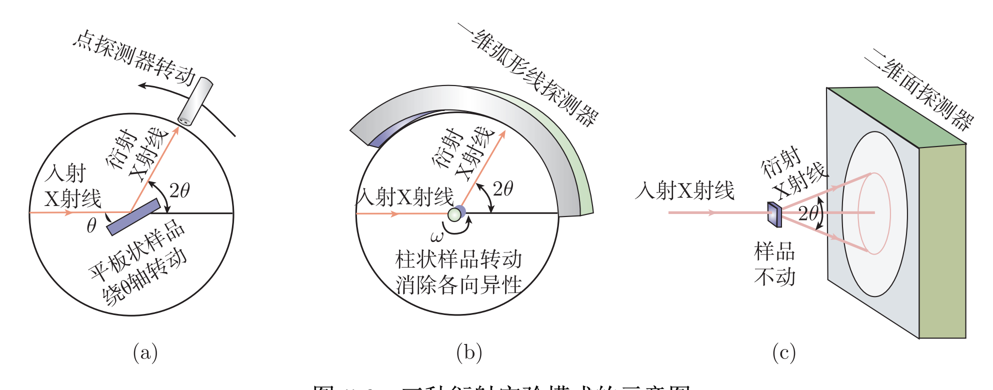


图 5.6 三种衍射实验模式的示意图

(a) 布拉格模式; (b) 德拜模式; (c) 劳厄模式

1. 布拉格模式

布拉格模式又称为衍射仪模式. 实验站配置的主要设备是 X 射线衍射仪和点探测器. 常用的衍射仪有四圆、五圆、六圆、七圆和八圆衍射仪等. 二圆衍射仪是最基本的, 通常在同步辐射衍射站最少也会配置四圆衍射仪. 根据实验站的功能需求, 还可以再相应组合多个单圆, 组成多圆衍射仪. 布拉格模式通常采用步进扫描采谱方式, 既可用于粉末多晶衍射实验, 也可用于单晶衍射实验. 因为该实验模式采用逐点扫描的方式采集衍射强度, 其探测器通常配置点探测器即可. 最常用的点探测器是NaI(Tl) 闪烁体探测器. 这一模式的优点是衍射谱的角分辨率较高. 其缺点是逐点扫描方式将耗费大量的时间, 要得到一个全谱, 通常要几十分钟, 甚至几个小时. 因此, 这一模式不适合于原位实时的时间分辨实验.

2. 德拜模式

德拜模式通常只用于各向同性的粉末多晶衍射实验. 实验站配置的主要设备是可用于样品转动的样品转台, 以及用于收集衍射信号的探测器. 使用样品转台的目的是为了消除样品中可能存在的各向异性. 该种实验模式配置的探测器可以是一维弧形线探测器, 或是点探测器阵列. 由于采用线探测器或点探测器阵列, 实验过程中机械运动少或没有, 不同角度的衍射强度被同时收集, 因而实验时间短、采谱速度快. 在同步辐射光源上, 采集一个衍射全谱只需要几秒钟. 因此, 德拜模式可以用于比较慢的时间分辨的原位实时衍射实验. 为了得到较好的实验精度, 德拜衍射模式要求探测器具有较好的空间分辨本领.

3. 劳厄模式

劳厄模式既可用于多晶样品, 也可用于单晶样品. 实验站配置的主要设备是面探测器. 对于多晶样品, 面探测器上的衍射信号为衍射环. 因此, 可用于原位实时的时间分辨衍射实验. 对于单晶样品, 面探测器上得到的是衍射斑点. 然而, 采用劳厄模式, 要求面探测器有足够大的有效探测面积以及足够好的空间分辨本领. 劳厄模式适用于生物大分子、聚合物高分子以及介观材料的衍射实验. 对于无机小分子材料来说, 由于面探测器的有效探测面积的限制, 实际应用有很大的局限性.

有关衍射实验所用到的探测器的详细情况参见第 4 章. 有关衍射实验方法的详细介绍参见 5.2 节. 由于储存环中的电子流强随时间而缓慢衰减, 所辐射的 X 射线强度也随时间的变化而减弱. 因此, 用于衍射实验的入射 X 射线的光强是随时间的变化而逐渐减弱的. 为了监测入射 X 射线强度的变化, 在同步辐射光源的 X 射线衍射站还常常需要配置电离室. 图 5.7 给出了北京同步辐射装置 4B9A 束线 X 射线衍射站六圆衍射仪实物照片.

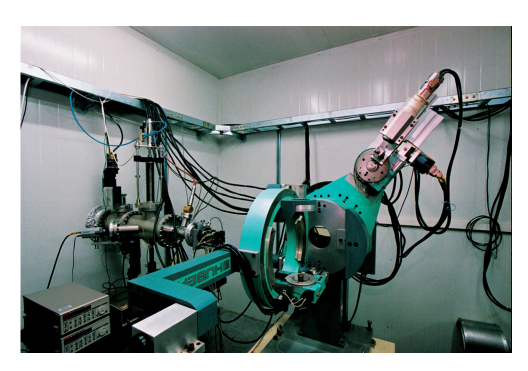


图 5.7　北京同步辐射装置 4B9A 束线 X 射线衍射站六圆衍射仪实物照片

5.1.4　实验站参数

一个衍射实验站的性能不仅取决于光束线的性能指标, 还取决于实验站设备的精度. 一般情况下, X 射线衍射仪各圆的最小步长不应大于 1.8 角秒 (0.0005°), 通常为 0.9 角秒 (0.000 25°). 仪器重复精度约 ±0.0002°. 目前, 一维气体探测器的空间分辨率约 200μm, 可用于一维线探测器或二维面探测器的成像板的空间分辨率在 100 μm 左右, 而用于二维探测的电荷耦合探测器 (CCD) 的空间分辨率约 80μm.

由于光源能量分辨率(ΔE)、发散度 ($\Delta\alpha$) 和光斑或狭缝大小 (ΔS) 的影响, 衍射仪重复精度的误差 ($\Delta\beta$), 样品的偏心误差 ($\Delta\delta$), 以及探测器空间分辨率的限制 (ΔD) 等分别会造成衍射峰的宽化 ($\Delta\theta_i$), 近似地

$$\begin{aligned}\Delta\theta_1 &= -\Delta E\cdot\tan\theta/E\\ \Delta\theta_2 &= \Delta\alpha\\ \Delta\theta_3 &= \Delta S/R\\ \Delta\theta_4 &= \Delta\beta\\ \Delta\theta_5 &= \Delta\delta/R/\sin\theta\\ \Delta\theta_6 &= \Delta D/R\end{aligned} \tag{5.3}$$

式中, R 为样品至探测器的距离; θ为衍射角. 以上各项因素对衍射峰的影响可以分别用一个半高宽为 $\Delta\theta_i$ 的峰形函数来描述, 总的影响为以上峰形函数的卷积. 因此, 这些来自仪器设备和光源对衍射峰宽度的影响统称为仪器展宽 ($\Delta\theta$), 且

$$\Delta\theta=\sqrt{\left(\frac{\Delta E\cdot\tan\theta}{E}\right)^2+(\Delta\alpha)^2+\left(\frac{\Delta S}{R}\right)^2+(\Delta\beta)^2+\left(\frac{\Delta\delta}{R\cdot\sin\theta}\right)^2+\left(\frac{\Delta D}{R}\right)^2} \tag{5.4}$$

对于布拉格模式, $\Delta\theta_6$ 项的影响可以不考虑, 而对于德拜模式或劳厄模式, $\Delta\theta_4$ 项的影响可以不考虑. 设 R =300mm, ΔD=0.1mm, ΔS=0.1mm, $\Delta\beta$= 3.5×10^{-6}rad,

$\Delta E/E$=2×10^{-4}, $\Delta\alpha = 1\times10^{-4}$rad, $\Delta\delta = 0.1$mm, $\theta = 30°$ 代入式 (5.4), 可以估计出布拉格模式和非布拉格模式下的仪器展宽大约都在 0.04° 左右. 而在式 (5.4) 中, 仪器展宽的主要贡献来自第三、五项或第六项, 即样品的偏心误差和狭缝大小或探测器的空间分辨率的影响. 有关 X 射线衍射实验各种误差来源和分析的详情参见 5.2 节. 表 5.2 示例给出了北京同步辐射装置 4B9A 束线 X 射线衍射站的主要参数[2].

表 5.2 北京同步辐射装置 4B9A 束线 X 射线衍射站 (BEPCII 专用光模式) 主要参数

性能	参数	性能	参数
光源发散度	2.5mrad× 0.3mrad	单色器出高变化	<100μm
能量范围	5~13keV	θ, 2θ, ω, 2ω, ϕ, χ 六圆最小步长	0.9 角秒 (0.000 25°)
波长范围	0.9~2.5Å	θ, 2θ, ω, 2ω, ϕ, χ 六圆重复精度	0.0002°
光子通量	$\sim 10^{10}$cps	NaI(Tl) 闪烁体探测器计数率	$\sim 10^5$ cps
能量分辨率	3×10^{-4}	Fuji2500 离线读出成像板探测器像素	50μm, 100μm, 200μm
能量重复精度	0.2 eV	Mar3450 在线读出成像板探测器像素	100μm, 150μm
光斑尺寸	1.5mm× 0.9mm	电动狭缝精度	~ 1μm

5.2 高分辨 X 射线衍射

5.2.1 X 射线衍射理论概述

X 射线衍射理论可分为动力学衍射理论和运动学衍射理论, 前者适用于大块、完美晶体中的衍射, 后者适用于多晶体、不完美 (具有亚晶块结构) 的单晶体. 由于多数实际晶体 (主要为多晶) 的衍射强度接近于亚晶块结构模型的计算结果, 因此, X 射线衍射运动学理论是常用的 X 射线衍射理论. X 射线运动学衍射理论主要包括衍射方向和衍射线强度及其分布 (线型). 前者与晶体中晶胞尺寸和形状, 即点阵参数等几何因素有关, 而后者主要取决于组成晶胞的结构基元中各原子的性质、数目、位置以及晶体的不完美性.

X 射线在晶体中产生衍射现象是相干散射的一种特殊表现. 产生衍射的几何条件可以分别用劳厄方程、布拉格方程、埃瓦尔德球来表示.

1. *劳厄方程*

首先讨论一维原子列的情况, 如图 5.8 所示, 设一直线点阵和晶胞的单位矢量 a 平行, A 和 B 是该一维原子列上的两个相邻原子, 其间距等于 a. $\boldsymbol{S}_0$ 和 $\boldsymbol{S}$ 分别代表入射 X 射线和衍射 X 射线的单位矢量, 它们与原子列的夹角分别为 α_0 和 α, 只有满足两相邻原子的散射 X 射线之间的光程差 $\varDelta$ 为波长λ的整数倍时, 才会产生相干叠加, 从而在此方向上产生衍射.

从图 5.8 可得, 光程差 $\varDelta$ 为

$$\varDelta = AM - NB \tag{5.5}$$

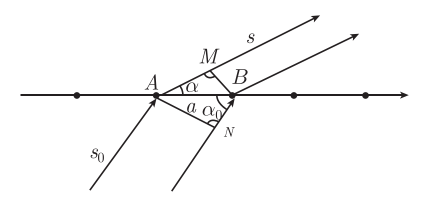


图 5.8　一维点阵衍射示意图

又因为

$$AM = a\cos\alpha, \quad NB = a\cos\alpha_0$$

代入式 (5.5) 可得

$$\varDelta = a\cos\alpha - a\cos\alpha_0 \tag{5.6}$$

根据衍射产生的条件, 光程差 $\varDelta$ 为波长的整数倍. 即可得到产生一维原子列衍射的劳厄方程为

$$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda \tag{5.7}$$

式中, h 为整数, 称为衍射级数.

由于 $\boldsymbol{S}_0$ 和 $\boldsymbol{S}$ 分别代表入射 X 射线和衍射 X 射线的单位矢量, 式 (5.6) 还可以表示为

$$\varDelta = \boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{S} - \boldsymbol{S}_0)$$

同样, 产生衍射的条件为

$$\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{S} - \boldsymbol{S}_0) = h\lambda \tag{5.8}$$

推广应用于晶胞的另两个单位矢量 $\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$, 可得形式相同的方程式, 同时满足 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ 三个矢量的联立方程, 即为圆锥面的交线矢量 $\boldsymbol{S}$, 它规定了晶体的衍射方向. 所以, 由晶胞单位矢量 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ 规定的晶体, 衍射方向由下面的劳厄方程组决定:

$$\begin{aligned} a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) &= h\lambda \\ b(\cos\beta - \cos\beta_0) &= k\lambda \\ c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) &= l\lambda \end{aligned} \tag{5.9}$$

式中, h,k,l 均为整数, 一组 hkl 称为衍射指标, 式 (5.9) 是 1912 年由劳厄提出, 称为劳厄方程[3].

2. 布拉格方程

晶体的空间点阵可按不同方向划分为一簇平行而等间距的平面点阵. 不同簇的点阵面用点阵面指标或晶面指标(hkl) 表示. X 射线入射到晶体上, 对于一簇 (hkl) 平面中的一个点阵面, 若要求面上各点的散射线同向而互相加强, 则要求入射角θ和衍射角 θ' 相等, 入射线、衍射线和平面法线三者在同一平面内, 其原理如

图 5.9 所示. 对于相邻两个平面的间距 d_{hkl}, 当两散射光束的光程差为波长λ的整数倍时, 将产生衍射. 由图 5.9 可知 $MB = BN{=}d_{hkl}\sin\theta$, 从而可得

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \tag{5.10}$$

式中, d_{hkl} 为晶体点阵中晶面指数为 (hkl) 的面间距; θ为衍射角, 又称布拉格角; n 为衍射级数. n=1 是指 (hkl) 晶面的 1 级衍射. 这就是著名的布拉格方程[4].

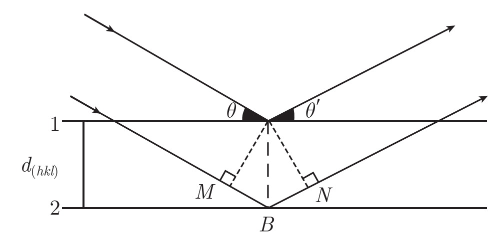


图 5.9　布拉格衍射原理图

对点阵面间距为 $d_{(hkl)}$ 的 n 级衍射, 衍射面间距为

$$d_{nhnknl} = \frac{d_{hkl}}{n} \tag{5.11}$$

即可转为

$$2d_{nh,nk,nl}\sin\theta_{hkl}{=}\lambda \tag{5.12}$$

布拉格方程和劳厄方程是等效的.

3. 倒易点阵

晶体点阵由晶体的周期性结构直接推引出 3 个不共面的单位矢量 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$. 该晶体得倒易点阵a^*, b^*, c^* 则由下面数学表达式来定义：

$$\begin{aligned}
&\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a}^* = 1, \quad \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}^* = 0, \quad \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c}^* = 0\\
&\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a}^* = 0, \quad \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b}^* = 1, \quad \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}^* = 0\\
&\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a}^* = 0, \quad \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{b}^* = 0, \quad \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c}^* = 1
\end{aligned} \tag{5.13}$$

也可以定义为

$$a^* = \frac{b\times c}{V}, \quad b^* = \frac{c\times a}{V}, \quad c^* = \frac{a\times b}{V} \tag{5.14}$$

式中, V 为晶胞的体积

$$V = \boldsymbol{c}\cdot(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}) \tag{5.15}$$

4. 埃瓦尔德球

利用倒易点阵和反射球可以简明地描绘产生 X 射线衍射的几何图像：按照晶体点阵画出相应倒易点阵, 沿入射 X 射线的方向通过倒易点阵原点作一直线, 在此直线上选一点作圆心 (S), 以$1/\lambda$为半径, 作一球, 此球称为反射球, 球面和倒易点阵原点 O 相切. 当晶体转动时 (原点不变), 任意一个倒易阵点 hkl 和反射球面相遇, 这时连接从球心到该 hkl 点的方向, 即为衍射指标为 hkl 的衍射方向, 如图 5.10 所示.

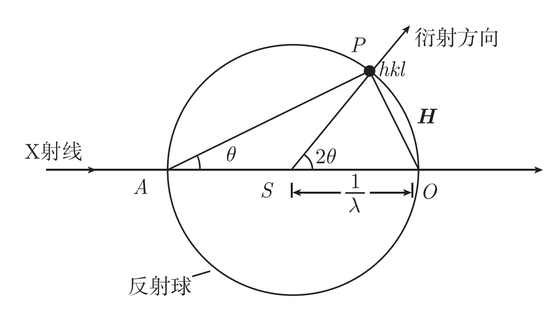


图 5.10 埃瓦尔德球原理图

将布拉格方程改写为

$$\sin\theta = \left(\frac{1}{d_{hkl}}\right) \Big/ \left(\frac{2}{\lambda}\right) \tag{5.16}$$

如图 5.10 所示, $1/\lambda$为反射球半径, AO 为直径, 等于$2/\lambda$, P 为圆周上任意点, 圆周角 ∠APO恒等于 90°, 若OP长度等于 $1/d_{hkl}$, 矢量 $\overrightarrow{OP}$ 即为倒易点阵矢量 $\boldsymbol{H}_{hkl}$, 图中以 $\boldsymbol{H}$ 表示

$$\sin\theta = \frac{OP}{AO} = \left(\frac{1}{d_{hkl}}\right) \Big/ \left(\frac{2}{\lambda}\right) \tag{5.17}$$

满足布拉格方程, 而球心 S 到 P 点的连线和入射 X 射线的夹角为 2θ, 为衍射角, SP的方向为衍射方向.

由劳厄方程推出的方程也可用反射球图形表示, 与布拉格方程得出结论是一样的.

5. 运动学近似的 X 射线衍射理论

设 X 射线由一波矢为 $\boldsymbol{k}_\mathrm{i}$ 的平面波表示, $\psi_\mathrm{i} = \exp(\mathrm{i}2\pi\boldsymbol{k}_\mathrm{i}\cdot\boldsymbol{r})$, 当它被一自由电子散射时其散射振幅为

$$\psi_\mathrm{f} = -\frac{e^2}{mc^2}\frac{1}{r}\exp(\mathrm{i}2\pi\boldsymbol{k}_\mathrm{f}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{P}_\mathrm{i}\cdot\boldsymbol{P}_\mathrm{f}) = -\frac{r_0}{r}\exp(\mathrm{i}2\pi\boldsymbol{k}_\mathrm{f}\cdot\boldsymbol{r})C \tag{5.18}$$

式中, $\boldsymbol{k}_\mathrm{f}$ 为散射电磁波的波矢; $r_0 = e^2/(mc^2)$ 为经典电子半径; $C = (\boldsymbol{P}_\mathrm{i}\cdot\boldsymbol{P}_\mathrm{f})$, $\boldsymbol{P}_\mathrm{i}$ 和 $\boldsymbol{P}_\mathrm{f}$ 分别表示入射及散射 X 射线的单位极化矢量. 微分散射截面被定义为在单位时

间单位立体角 ($\mathrm{d}\varOmega$) 内散射光子数 ($\mathrm{d}n$) 与光通量($\varPhi$) 之比

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\varOmega}=\frac{\mathrm{d}n/\mathrm{d}\varOmega}{\varPhi}=r_0^2C^2=r_0^2p \tag{5.19}$$

$p=C^2$ 定义为极化因子.

对于实验室常规光源的 X 射线由于没有极化, 极化因子应对各个方向求平均, 这时散射角为2θ的微分散射截面为

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\varOmega}=r_0^2\frac{1+\cos^2 2\theta}{2} \tag{5.20}$$

对于同步辐射, 由于同步辐射光源在水平平面内高度极化, 当极化矢量垂直于衍射平面时, 式 (5.19) 中极化因子 $P=1$; 当极化矢量平行于衍射平面时, 式 (5.19) 中极化因子 $P=\cos^2 2\theta$.

原子序数为 Z 的原子散射振幅由原子内各电子的散射振幅相干叠加给出

$$A_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{s})=-r_0C\sum_j^Z\exp(\mathrm{i}2\pi\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r}_j)=-r_0C\iiint_{\text{原子体积}}\rho(\boldsymbol{r})\exp(\mathrm{i}2\pi\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{5.21}$$

式中, 第二个等式是将原子内电子密度体积分来替代分别对各个电子的求和; $\hbar\boldsymbol{s}$ 为散射过程中的动量转移: $\hbar\boldsymbol{s}=\hbar\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}-\hbar\boldsymbol{k}_{\mathrm{f}}$. 原子的散射因子定义为

$$f(\boldsymbol{s})=\frac{A_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{s})}{-r_0C}=\iiint_{\text{原子体积}}\rho(\boldsymbol{r})\exp(\mathrm{i}2\pi\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{5.22}$$

与此类似, 对于晶体中某一晶面指数为 (hkl) 的晶格平面对 X 射线的衍射, 其衍射振幅可以表示为晶体中单个原子的散射振幅的相干叠加

$$A(\boldsymbol{h}_{hkl})=\sum_j^N A_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{h}_{hkl})\exp(\mathrm{i}2\pi\boldsymbol{h}_{hkl}\cdot\boldsymbol{R}_j) \tag{5.23}$$

矢量 $\boldsymbol{R}_j$ 可分解为空间点阵矢量 $\boldsymbol{p}_j=p_1\boldsymbol{a}_1+p_2\boldsymbol{a}_2+p_3\boldsymbol{a}_3$($\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 为晶胞参数) 和晶胞中原子位置$\boldsymbol{r}_m=x_m\boldsymbol{a}_1+y_m\boldsymbol{a}_2+z_m\boldsymbol{a}_3$($m=1,2,\cdots,N_0$; x_m、y_m、z_m 为分数坐标) 之和, $\boldsymbol{R}_j=\boldsymbol{p}_j+\boldsymbol{r}_m$. $\boldsymbol{s}_{hkl}$ 可以由倒易矢量 $\boldsymbol{a}_1^*$、$\boldsymbol{a}_2^*$、$\boldsymbol{a}_3^*$(与式 (5.14) 和式 (5.15) 类似, 倒易矢量 $\boldsymbol{a}_1^*$、$\boldsymbol{a}_2^*$、$\boldsymbol{a}_3^*$ 定义为 $\boldsymbol{a}_1^*=\dfrac{\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3}{(\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2)\cdot\boldsymbol{a}_3}$、$\boldsymbol{a}_2^*=\dfrac{\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1}{(\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2)\cdot\boldsymbol{a}_3}$、$\boldsymbol{a}_3^*=\dfrac{\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2}{(\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2)\cdot\boldsymbol{a}_3}$)来表示 $\boldsymbol{s}_{hkl}=h\boldsymbol{a}_1^*+k\boldsymbol{a}_2^*+l\boldsymbol{a}_3^*$. $\boldsymbol{s}_{hkl}$ 与晶面指数为 (hkl) 晶格平面间的距离 d_{hkl} 满足关系式: $|\boldsymbol{s}_{hkl}|=\dfrac{1}{d_{hkl}}$. 因此可将式 (5.23) 中的求和分别对空间点阵和晶胞内各原子的求和

$$A(\boldsymbol{h}_{hkl})=-r_0C\sum_{m=1}^{N_0}f_m(\boldsymbol{h}_{hkl})\exp(\mathrm{i}2\pi\boldsymbol{h}_{hkl}\cdot\boldsymbol{r}_m)\cdot\sum_j^N\exp(\mathrm{i}2\pi\boldsymbol{h}_{hkl}\cdot\boldsymbol{p}_j) \tag{5.24}$$

结构因子定义为

$$F(\boldsymbol{s}_{hkl})=\sum_{m=1}^{N_0}f_m(\boldsymbol{s}_{hkl})\exp(\mathrm{i}2\pi\boldsymbol{s}_{hkl}\cdot\boldsymbol{r}_m)=\sum_{m=1}^{N_0}f_m(\boldsymbol{s}_{hkl})\exp[\mathrm{i}2\pi(hx_m+ky_m+lz_m)] \tag{5.25}$$

这样, 晶体的微分散射截面等于

$$\frac{\mathrm{d}\sigma(\boldsymbol{s})}{\mathrm{d}\Omega}=r_0^2C^2\left|F(\boldsymbol{s})\right|^2\left|\sum_j^N\exp(\mathrm{i}2\pi\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{p}_j)\right|^2 \tag{5.26}$$

通常用狄拉克 (Dirac) 函数替代式 (5.26) 中对晶胞的求和, 可得到

$$\frac{\mathrm{d}\sigma(\boldsymbol{s})}{\mathrm{d}\Omega}=\frac{(2\pi)^3}{v_0^2}Vr_0^2C^2\sum_{\boldsymbol{g}}\left|F(\boldsymbol{g})\right|^2\delta(\boldsymbol{g}-\boldsymbol{s}) \tag{5.27}$$

总散射截面为

$$\sigma_t(\boldsymbol{s})=\frac{(2\pi)^3}{v_0^2}Vr_0^2C^2\sum_{\boldsymbol{g}}\left|F(\boldsymbol{g})\right|^2\delta(g^2-2k_ig\sin\theta) \tag{5.28}$$

因此, 只有当 $g^2-2k_ig\sin\theta=0$, 即当满足布拉格方程

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}=n\lambda \tag{5.29}$$

时, 才具有非零的总散射截面.

在一般的 X 射线衍射实验中, 通常固定波长, 进行角度扫描, 这时积分强度$I(\boldsymbol{s})$为

$$I(\boldsymbol{s})=\int i_0(\lambda_0)\Delta\lambda_0\sigma_{\mathrm{t}}(\boldsymbol{s})\mathrm{d}\theta=I_0\frac{V}{v_0^2}\frac{\lambda_0^3\left|F(\boldsymbol{s})\right|^2}{2\pi\sin2\theta_{\mathrm{B}}}C^2 \tag{5.30}$$

另外, 也可以固定角度, 而进行能量 (波长) 扫描

$$I(\boldsymbol{s})=\int i_0(\lambda)\sigma_t(\boldsymbol{s})\mathrm{d}\lambda=i_0(\lambda_{\mathrm{B}})\frac{V}{v_0^2}\frac{\lambda_{\mathrm{B}}^4\left|F(\boldsymbol{s})\right|^2}{\sin^2\theta_{\mathrm{B}}}C^2 \tag{5.31}$$

式中, $i_0(\lambda)$为单位波长的入射 X 射线强度; $\Delta\lambda_0$ 为单色入射 X 射线宽度, $I_0=i_0(\lambda_0)\Delta\lambda_0$ 为入射单色 X 射线强度.

5.2.2　X 射线衍射实验方法

X 射线衍射是研究晶体材料结构非常有效的方法, 而对于液体和非晶态物固体, 也能提供许多基本的重要数据. 所以 X 射线衍射法被认为是研究材料结构最有效的工具.

根据布拉格公式$2d_{(hkl)}\sin\theta_{(hkl)}=\lambda$可知, 衍射线的方向由入射 X 射线波长$\lambda$和晶体结构的面间距$d_{(hkl)}$ 决定, 对于某一给定的晶体, 晶体结构的晶胞参数及面间距 $d_{(hkl)}$ 是定值, 因此可以通过改变入射 X 射线的波长或改变入射角的大小, 使得尽量多的晶面满足衍射条件(布拉格公式) 产生衍射, 根据这些原理设计了多种仪器和方法, 现将各种 X 射线衍射方法及特点列于表 5.3.

表 5.3　X 射线衍射方法

<table>
<tr><th></th><th colspan="2">方法</th><th>X 射线特征</th><th>样品运动方式</th><th>数据记录方式</th></tr>
<tr><td rowspan="2">单晶衍射</td><td colspan="2">劳厄法</td><td>连续谱</td><td>不动</td><td rowspan="2">胶片</td></tr>
<tr><td colspan="2">旋转法</td><td>特征谱或波长固定</td><td>绕晶轴旋转</td></tr>
<tr><td rowspan="4">多晶衍射</td><td rowspan="3">照相法</td><td>德拜–谢勒法</td><td rowspan="4">特征谱或波长固定</td><td>粉晶, 转动</td><td rowspan="3">胶片</td></tr>
<tr><td>聚焦法</td><td>样品绕相机轴左右往返移动</td></tr>
<tr><td>针孔法</td><td>不动</td></tr>
<tr><td colspan="2">衍射仪法</td><td>转动</td><td>计算机控制</td></tr>
</table>

X 射线粉末衍射是表征固体材料结构的最重要工具之一[5]. 它可在三个层次上表征固体结构, 即多晶聚集态结构、晶体结构、实际晶体微结构. 由于粉末衍射将三维空间衍射变成一维的, 有的衍射线重叠了、有的靠得很近, 常规光源衍射仪分辨率不够高 ($0.05°\sim0.2°$), 无法将它们分辨, 故衍射线数量可能从数千减至数十, 无法用来解晶体结构. 同步辐射由于强度高、平行性好, 可大大提高分辨率 ($0.002°\sim0.05°$), 使靠近的衍射线得以分开, 增加衍射线数量, 因而增加了解出晶体结构的可能.

用于同步辐射光源的粉末衍射装置就其基本构造和原理与常规光源的衍射仪完全类似. 但由于同步辐射光源在水平平面高度极化, 而衍射积分强度与极化因子成正比. 对于极化光源, 当极化矢量垂直于衍射平面时的极化因子为 $P=1$; 而当平行于衍射平面时的极化因子$p=\cos^2 2\theta$ 为了避免在大角度扫描时由于出现 $P=\cos^2 2\theta$ 的极化因子(当 $2\theta\sim90°$, 衍射积分强度 ~0) 造成的后果, 因此 ω、2θ 圆的转轴必须平行于同步辐射装置轨道平面. 扫描方式和常规光源的衍射仪类似, 可采用固定样品进行探测器 2θ 扫描, 也可采用样品和探测器联动的 $\omega-2\theta$ 扫描方式. 2θ 最大扫描角为 $145°\sim150°$. 探测器可采用闪烁探测器或 Ge 固体探测器等. 早在 1981 年 Thompson 等[6] 指出同步辐射非常适合于高分辨粉末衍射. 随后的实验结果表明, 同步辐射 X 射线高分辨粉末衍射的 2θ 角度分辨能力可达到 $0.015°\sim0.07°$, 并且由于衍射峰形呈对称型, Rietveld 的结构精化技术可以很成功地应用到衍射数据的晶体结构分析. 目前世界上常用的同步辐射X射线高分辨多晶粉末衍射装置有两类, 即 1983 年 Cox 等提出的利用晶体分析器的装置[7] 和 1986 年 Parrish 等提出的利用长水平狭缝 (HPS、VPS 也称为 Soller 狭缝) 的装置[8,9]. 它们的光束线结构基本类似, 从储存环辐射出的白光同步辐射经防护管后, 其尺寸被狭缝 (C1) 所限制, 通过单色器把白光同步辐射变为单色 X 射线, 并可根据需要选择波长. 由于光

束的尺寸要比样品的入射狭缝(ES) 大得多, 因此这样设计的光束线使得改变波长后不需重新调整衍射仪. 入射单色光由闪烁计数管测量由一倾斜的 Be(或 Kapton) 薄膜产生的反射光束来监测. 通过监测器的信号修正由于束流的改变或束团漂移而引起的入射单色光的变化, 到达样品的光斑大小由入射狭缝ES 决定.

对于 Cox 型的装置衍射光通过垂直 Soller 狭缝VPS 后, 经晶体分析器衍射后被探测器接收. 使用晶体分析器可以消除由样品位移和样品透射像差引起的布拉格峰的漂移, 这一漂移用普通的接收狭缝是不能消除的. 使用晶体分析器的另一个优点是能消除不同能量的荧光散射, 进一步提高信噪比. Parrish 型的装置衍射光通过垂直 Soller 狭缝VPS 后, 进入另一个长的水平 Soller 狭缝HPS 然后到探测器. 一般来说晶体分析器给出更高的角分辨率, 0.01° ~0.05°; 而长的水平 Soller 狭缝能得到较高的衍射强度.

对于 Parrish 型的衍射装置, 衍射的角分辨精度主要由长水平 Sollar 狭缝决定, 它由平行的不锈钢箔片组成. Parrish 等第一次报道的长水平 Sollar 狭缝长为 100mm, 具有 0.17° 的角分辨率, 1987 年作了改进, 将 Soller 狭缝长度增加到 365mm, 从而使角分辨精度提高到 0.05°, 已被应用到 SSRL(stanford) 的高分辨粉末衍射装置上. 类似与 SSRL 的长 Soller 狭缝也被移植到英国的 SRS 高分辨粉末衍射站, 其长度为 355mm, 箔片厚度为 50μm, 箔片间的距离为 200μm. X 射线透射率约为 80%, $\delta(2\theta) = 0.069°$. 类似的高分辨粉末衍射站还有日本光子工厂, 于 1991 年由 Ohno 等建立, 其 Sollar 狭缝长度为 100mm, 角分辨率为 0.057°.

使用长 HPS 的优点在于, 从原理上说, 可以通过选择长 Soller 狭缝箔片的长度及它们之间的距离而达到任意的角分辨精度. 因此, 提高角分辨率的困难主要在于制造工艺所能达到的精度, Parrish 等[10] 则认为靠增长 Soller 狭缝长度提高角分辨精度的极限为 0.02°. 目前, Sollar 狭缝已成为商品化仪器.

5.2.3 测量分辨率分析

1. 同步辐射 X 射线高分辨粉末衍射峰宽

衍射峰宽是指衍射峰强度一半处的宽度 (full width at half of maximum height, FWHM), 用角度表示. 如果在一张衍射图谱上各个衍射峰都很窄, 彼此靠得很近的两个衍射峰就可能分辨, 因此就把衍射峰宽度作为衍射图谱的分辨率指标. 衍射峰宽度与仪器的构造、实验条件以及样品的结构有关.

在上述两类同步辐射 X 射线高分辨粉末衍射装置中, 其衍射峰线宽 $\varGamma$ 可以用下面的式子表示.

(1) 对 Soller 狭缝情况

$$\varGamma = \sqrt{\varPhi_{\mathrm{v}}^2\left(2\frac{\tan\theta}{\tan\theta_{\mathrm{M}}} - 1\right)^2 + \delta^2} \tag{5.32}$$

式中, Φ_{v} 为入射 X 射线的垂直发散度(典型的在 0.01°~0.02°); θ 为样品的布拉格衍射角; θ_{M} 为单色器晶体的角度; δ 为由长狭缝所定义的发散角, 其值等于两箔片相间距离除以长狭缝的长度 (d/L).

(2) 使用晶体分析器的情况

$$\Gamma=\sqrt{\Phi_{\mathrm{v}}^2\left(2\frac{\tan\theta}{\tan\theta_{\mathrm{M}}}-\frac{\tan\theta_{\mathrm{A}}}{\tan\theta_{\mathrm{M}}}-1\right)^2+\Gamma_{\min}^2} \tag{5.33}$$

式中, $\Gamma_{\min}$ 通常认为是一个常数, 它是由单色器和分析晶体的达尔文 (Darwin) 宽度所决定, θ_{A} 为晶体分析器的布拉格角(如果用晶体分析器); θ 为样品的布拉格衍射角.

(3) 另一种情况, 如同 NSLS 的 X13A 光束线上实验站, 采用单一晶体 Ge 作为单色器晶体并在水平面上扫描, 这时衍射峰线宽的表达式为

$$\Gamma=\sqrt{\Phi_{\mathrm{v}}^2\left(2\frac{\tan\theta}{\tan\theta_{\mathrm{M}}}-\frac{\tan\theta_{\mathrm{A}}}{\tan\theta_{\mathrm{M}}}\right)^2+\Gamma_{\min}^2} \tag{5.34}$$

表 5.4 给出美国的几个同步辐射实验室的高分辨同步辐射 X 射线粉末衍射峰线宽.

表 5.4　美国几个同步辐射实验室高分辨同步辐射 X 射线粉末衍射峰宽比较

装置	光源	$\Phi_{\mathrm{v}}/(°)$	$\delta, \Gamma_{\min}/(°)$
Ge(111)-Ge(440)[a]	NSLS	0.0169(2)	0.0158(3)
Ge(111)-PSD[b]	HASYLAB	0.0172(2)	0.0272(7)
Si(111)- 狭缝	SSRL	0.0092(1)	0.0545(3)

a. 单一晶体 Ge 作为单色器晶体并在水平面上扫描; b. 用 $Al_2Y_4O_9$ 样品.

为了缩短实验时间, 1996 年日本的 Toraya 等报道了多探测系统的高分辨粉末衍射仪 (图 5.11)[11].

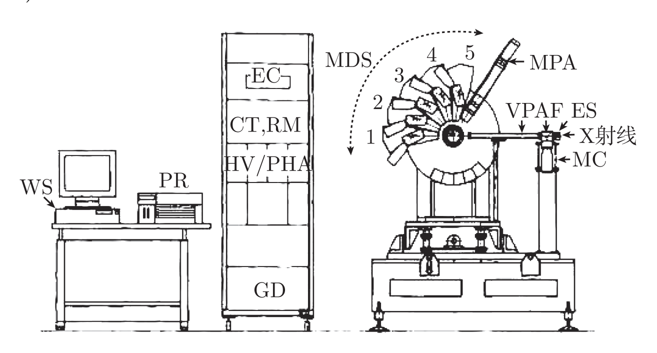


图 5.11　日本光子工厂多探测器高分辨粉末衍射仪

2. 同步辐射 X 射线高分辨粉末衍射峰形分析

高分辨同步辐射粉末衍射的衍射峰峰形通常用高斯和洛伦兹型的混合形式来表示

$$
\begin{aligned}
I(\Delta 2\theta) = I_0\{&C_{\rm L}\eta[1+4(\Delta 2\theta/\Gamma)^2]^{-1} \\
&+ C_{\rm G}(1-\eta)\exp[-4(\ln 2)(\Delta 2\theta/\Gamma)^2]\} + I_{\rm B}
\end{aligned} \tag{5.35}
$$

式中, $\Delta 2\theta$ 为对布拉格衍射峰位置 $2\theta_0$ 的偏移量; I_0 为积分强度. $C_{\rm L}$ 和 $C_{\rm G}$ 为归一化因子分别为 $(2/\Gamma\pi)$ 和 $2[(\ln 2)/\pi]^{1/2}/\Gamma$; η 为线形混合因子. 高斯和洛伦兹型的线宽函数可用下面两式表示:

$$
\Gamma_{\rm G} = \sqrt{(U\tan^2\theta + V\tan\theta + W)}
$$

$$
\Gamma_L = X\tan\theta + \frac{Y}{\cos\theta} \tag{5.36}
$$

图 5.12 是 CHESS 同步辐射高分辨 X 射线粉末衍射在各种不同实验条件下 (单色器晶体、晶体分析器) 的分辨率函数实验和理论拟合结果. 分辨率函数有三种形式给出: 半高宽 Γ 与 2θ 角的函数关系, 半高宽 ΔQ 与 Q 的函数关系和 $\Delta d/d$ 与 d 的函数关系. 研究结果表明, 在很大的衍射角范围内, Si 与 Ge 的半高宽 Γ 优于 0.05°. 但 LiF 晶体的半高宽展宽为 0.02° 左右.

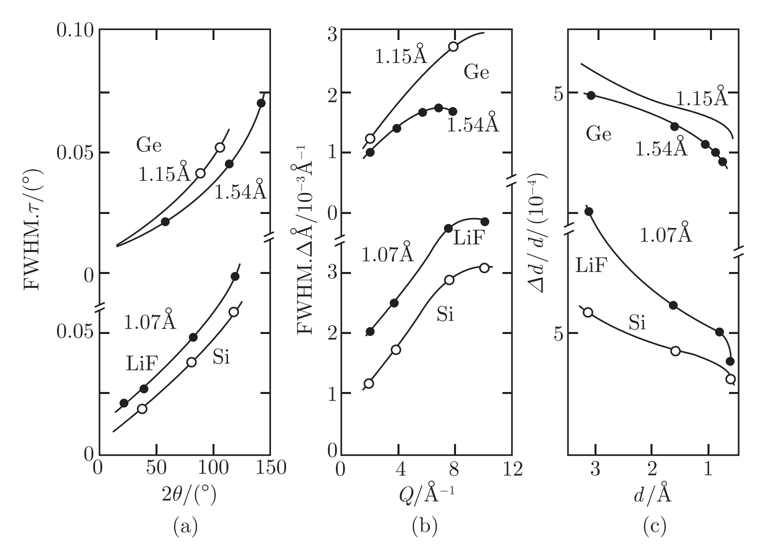


图 5.12 CHESS 高分辨同步辐射 X 射线粉末衍射在各种不同实验条件下 (单色器晶体、晶体分析器) 的分辨率函数实验和理论拟合结果

3. Rietveld 全谱拟合

Rietveld 全谱拟合(Rietveld refinement) 是 Rietveld 在 1967 年用中子衍射数据修正晶体结构参数时提出的一种数据处理的新方法[12,13], 1977 年以后这一方法开始应用到 X 射线粉末衍射法修正晶体结构领域[14~16]. 所谓全谱拟合就是以一个晶体结构模型为基础, 利用它的各种晶体结构参数(晶胞参数、原子坐标、占有率、温度因子等) 和峰形参数 (峰形、半峰宽、不对称、择优取向、本底等) 以及一个峰形函数来计算大的衍射角 (2θ) 范围内理论的多晶体衍射谱, 将此计算谱与实验得到的衍射谱进行比较, 在此基础上, 根据它们之间的差别来对结构参数和峰形函数进行修改, 然后再计算, 再比较, 再修改, 反复进行多次, 使计算峰形与实验峰形相符合 (通常采用最小二乘法), 这种逐渐趋近的过程称为拟合, 因为拟合的范围是在整个衍射图谱, 所以称为全谱拟合.

全谱拟合的理论要点：

(1) 每个衍射峰的峰形和宽度用上述方法拟合, 设归一化的峰形函数为 G_k 表示 (下标 k 表示某一衍射). 衍射峰的某处 $(2\theta)_i$ 的试测强度 Y_{ik} 表示为

$$Y_{ik} = G_{ik}E_k \tag{5.37}$$

式中, E_k 为粉末衍射的积分强度.

(2) 整个衍射谱是各衍射峰的叠加, 这样衍射谱上某 2θ 处的试测强度 Y_i 可以表示为

$$Y_i = Y_{\mathrm{ib}} + \sum_k Y_{ik} \tag{5.38}$$

式中, Y_{ib} 为背景强度, 衍射峰的延伸范围为该峰 FWHM 的 n 倍, $n = 5, 7, \cdots$.

(3) 根据一定的模型按式 (5.38) 可以计算衍射谱上各点的衍射强度 $Y_{i\mathrm{c}}$, 改变结构参数可以改变 $Y_{i\mathrm{c}}$. 并与相应的实验观测值 $Y_{i\mathrm{o}}$ 比较, 用最小二乘法得到最佳拟合结构参数. 最小二乘法是用下列函数进行：

$$M = \sum_i W_i (Y_{i\mathrm{o}} - Y_{i\mathrm{c}})^2 \tag{5.39}$$

式中, W_i 为权重函数, 取 $W_i = 1/Y_i$, M 最小时的结构模型即为实际结构.

(4) 全谱拟合的好坏, 可用 R 因子来判断, 常用的 R 因子有下列几种定义：

$$R_{\mathrm{p}} = \sum_i |Y_{i\mathrm{o}} - Y_{i\mathrm{c}}| / \sum_i Y_{i\mathrm{o}} \tag{5.40a}$$

$$R_{\mathrm{wp}} = \left[\sum_i W_i (Y_{i\mathrm{o}} - Y_{i\mathrm{c}})^2 / \sum_i W_i Y_{i\mathrm{o}}^2 \right]^{1/2} \tag{5.40b}$$

$$R_{\mathrm{B}}=\sum_k |I_{k\mathrm{o}}-I_{k\mathrm{c}}|/\sum_k I_{k\mathrm{o}} \tag{5.40c}$$

$$\mathrm{GofF}=\sum_i W_i(Y_{i\mathrm{o}}-Y_{i\mathrm{c}})^2/(N-P) \tag{5.40d}$$

式中, N 为衍射谱上数据点的数目; P 为拟合过程中被修正的参数的数目; GofF 为 Goodness of Fitting 的缩写. R_{wp} 和 GofF 是根据 Y_{o}, Y_{c} 计算的, 反映计算值与实测值之间的差别. R_{wp} 中的分子是最小二乘法拟合中所算的极小值, 最能反映拟合的好坏. 衍射图谱中的各点的实测强度与所用本底强度的准确性对 R_{wp} 和 GofF 有着很大的影响. R_{B} 和 R_{F} 是根据衍射峰的积分强度来计算的, 如同单晶结构分析中的 R 因子. 图 5.13 是日本光子工厂的同步辐射高分辨粉末衍射装置对 Mg_2SiO_4 样品的测试结果的全谱拟合图. 拟合结果显示同步辐射高分辨粉末衍射数据可与单晶样品的衍射数据媲美.

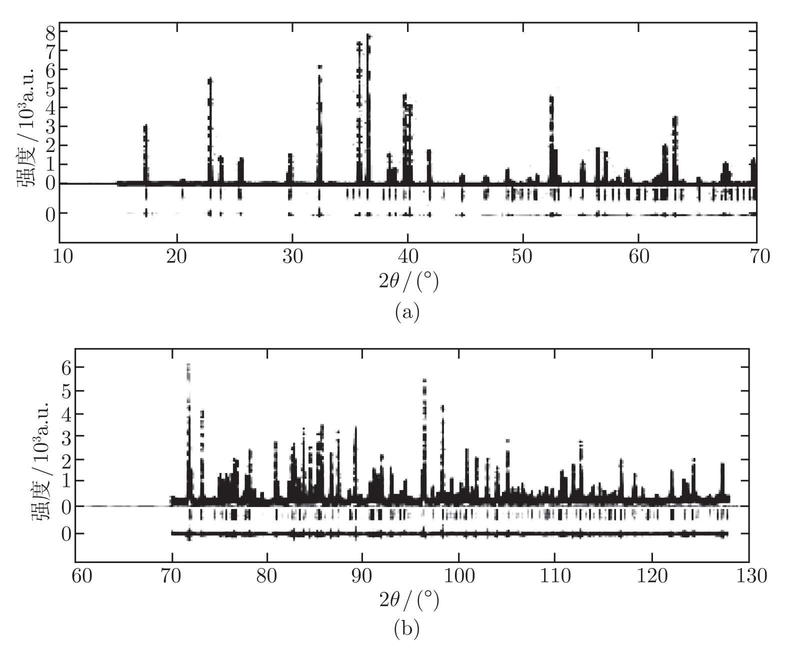


图 5.13　日本光子工厂同步辐射高分辨粉末衍射装置对 Mg_2SiO_4 样品的测试结果的全谱拟合图

(a) 和 (b) 分别记录了 $2q$ 为 15°～70° 和 70° ～130° 衍射谱图和数据处理拟合曲线

5.2.4　粉末衍射实验数据分析

1. 晶体空间群测定

空间群是微观晶体的空间对称操作的集合, 测定晶体所属的空间群, 可以全面

了解晶体的对称性, 了解各个原子在晶胞中所处的位置. 晶体空间群的测定过程实际上是一个排除的过程, 利用 X 射线衍射数据, 将可能的范围逐步缩小, 最后确定唯一可能的空间群, 完成对晶体空间群的测定.

在晶体的衍射图谱中, 常有一些倒易点阵衍射强度为零, 这是因为其结构振幅$|F|=0$, 使某些衍射方向有规律、系统地不出现衍射现象, 称为衍射系统消光. 系统消光在晶体空间群的测定中起非常重要的作用, 系统消光反映了晶体结构中存在着不同的带心点阵和对称元素 (如滑移面和对称轴). 因此, 可以根据系统消光的规律来判定晶体所属的点阵类型和可能的空间群. 例如, 当所有 (hkl) 的衍射线都出现 (不发生结构消光), 晶体为初级点阵(P); 当 $h+k+l=2n$ 时衍射出现, 晶体属于体心点阵($\boldsymbol{I}$); 当 h,k,l 全是奇数或全是偶数时衍射出现, 晶体属于面心点阵($\boldsymbol{F}$) 等.

由于不同的空间群可能给出相同的结构消光规律, 所以单凭消光规律, 不能唯一地确定晶体所属的空间群, 这时可以利用衍射强度分布的统计规律及晶体物理性质 (如压电效应、热电效应、倍频效应、旋光性等) 对空间群进行进一步的判定, 其中出现压电效应、热电效应、旋光性的晶体, 均没有对称中心. 消光规律相同的空间群, 通常它们在对称性上会有区别, 通过对是否具有对称中心的判断, 可以进一步减少晶体可能所属的空间群. 此时需要借助晶体物理、晶体几何、反常散射、衍射强度分布统计等方法来完成晶体空间群及点群的最后测定.

2. 晶体结构测定

多晶衍射法测定晶体结构和单晶衍射法测定晶体结构的步骤相似, 但又有各自的特点. 其一般步骤有以下几个方面.

(1) 衍射指数标定 (指标化) 与晶胞参数的测定

在获得高分辨率、高准确度的 X 射线粉末衍射谱后, 首先, 对粉末衍射谱上的各衍射线的衍射指数进行标定, 方法有解析法、图解法、倒易点阵法等[17]. 然后对晶体结构的周期性和对称性进行求解, 求出晶体的晶胞参数.

(2) 获得用于强度计算的粉末衍射谱

为了解出晶体结构, 需要有大量准确的衍射峰的强度数据, 这些数据需要通过对强度准确的衍射谱进行分峰得到.

(3) 分峰

要解出晶体的初始结构, 需要有相当数量的独立衍射的结构振幅. 由于粉末衍射的衍射峰经常是由多个单独的衍射峰叠加而成, 故需要对其进行分峰处理, 得到各个独立衍射的结构振幅. 如直接利用帕特森 (Patterson) 函数进行重叠峰分离[18].

(4) 求解初始结构及推测可能的空间群

经过分峰处理后, 一般可以得到成百上千个独立的衍射峰的结构振幅$|F|$, 可以利用与单晶结构分析相似的帕特森法先求出重原子的位置, 然后利用电子密度图求

出其他原子的位置, 得到初始结构. 还可以利用分峰所得到的数百个独立的结构振幅 $|F|$, 从它们的衍射指标总结出系统消光规律, 推测晶体可能的空间群.

(5) 对结构进行精修

得到初始结构, 还需要对各个结构参数进行精修, 在多晶衍射中, 由于通过分峰所获得的独立的结构振幅$|F|$ 数量不够多, 不能像单晶衍射利用结构振幅$|F|$ 来对结构进行精修, 因此, 需要用 Rietveld 全谱拟合来对结构精修. 依据精修得到的结构参数算出键长、键角、R 因子等数据.

5.2.5 应用实例

1. 同步辐射高分辨 X 射线粉末衍射的应用

同步辐射高通量、波长连续可调等优点使高分辨 X 射线粉末衍射的分辨率通常比常规光源粉末衍射高几倍到一个数量级, 在以下研究领域具有重要应用：

(1) 晶体结构的 ab initio 解. 利用同步辐射 X 射线粉末衍射高分辨率与波长连续可调相结合, 最大限度地减少衍射峰间的重叠, 提高衍射数据的质量. 高分辨粉末衍射与全谱拟合法的结合使用, 扩大了粉末衍射法的应用领域. 增加了晶体结构研究的深度, 提高了测量结果的准确性. 特别值得提出的是, 两者结合使得从头测定晶体结构成为可能, 特别是对于一些晶体结构比较复杂而单晶样品暂时不能获得的这种情况, 粉末样品的结构测定更具有现实意义. 这方面的工作有 Attfield 等[19] 的从头测定 α-$CrPO_4$ 晶体结构和 Langford 等[20] 的工作.

(2) 提高晶体结构精化精度. 晶体结构精化的质量一般由衍射峰的数目和衍射强度的精度决定. 同步辐射粉末衍射可在三个方面提高晶体结构精化精度. ① 高分辨率可分开非常相近的衍射峰, 从而可得到更多的衍射数据; ② 选择适宜的波长以减小 $\sin\theta/\lambda$ 极限; ③利用反常散射选择合适波长以改善周期表相邻元素之间的反差.

(3) 衍射峰线形分析. 对于微结构中由于衍射区的相干体积效应, 或由于非完美晶体效应而产生的衍射峰线形的微小变化, 同步辐射高分辨粉末衍射有广泛的应用前景. 例如, 对 1000°C 退火的 CuO 的衍射峰线形分析中发现有不对称的谱线存在. 这个很微弱的信号揭示了它的晶格常数比氧化铜单斜晶格常数 b 和 β 大约变化 0.06%, a 和 c 大约变化 0.02%及其涨落有关的内在联系[20].

(4) 能量色散衍射. 如果入射 X 射线为白光, 则上述粉末衍射装置可用作能量色散衍射实验, 这时, 相当于固定衍射角, 进行能量扫描. 对于不同的衍射峰, 入射光子能量 E 需满足布拉格方程

$$E = \frac{hc}{2d_{hkl}\sin\theta} = \frac{6.199}{d_{hkl}\sin\theta}(\text{keV}) \tag{5.41}$$

衍射积分强度由式 (5.31) 决定. 这种衍射方法的优点：

(1) 由于样品固定, 可比较容易实现实验环境复杂的实验装置, 如高压、高温、低温等.

(2) 同时快速记录衍射数据可进行化学反应动力学和结构相变研究, 如 Piszora 等[21] 对 $LiMn_2O_4$ 相变的研究.

(3) 能量色散衍射的分辨率与所用的探测器关系不大, 主要由系统的光学性质决定. $\Delta E/E \sim 10^{-2}$ 比常规光源实验结果约高两个数量级.

2. 粉末衍射应用举例

1) 物相定量分析

煤燃烧后形成的烟尘对人类的环境会产生很大的影响, 烟尘中包含多种组分, 有的组分含量很少, 其中还含有非晶物质, 因此对其做定量分析是很困难的. Tayler 等[22] 利用多晶衍射方法对煤燃烧烟尘进行了分析, 利用 Rietveld 法, 克服了衍射峰严重重叠, 组成成分多且为无定形物, 背景高, 衍射峰很弱等困难, 得到了较好的结果, 解出了烟尘中各种矿物杂质的含量, 结果如图 5.14 和表 5.5 所示.

钛酸钡 $BaTiO_3$ 是一种应用较为广泛的铁电、压电陶瓷材料, 主要用来生产高介电的陶瓷电容器等电子元件. 蒲永平等[23] 通过对标准试样进行 X 射线衍射测试, 根据衍射峰的积分强度、衍射角及 d 值等数据对超细钛酸钡粉体四方相的含量进行了定量分析, 为由水热法制备的四方相钛酸钡粉体四方相含量的表征提供了一种简单而又较为准确的分析手段.

2) 晶体结构的测定

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 是 Wu 等[24,25] 和赵忠贤等[26] 分别独立发现的第一个突破液氮温度区的超导体, 它的零电阻转变温度 T_c 高于 90K. 最初用单晶法测定的结果,

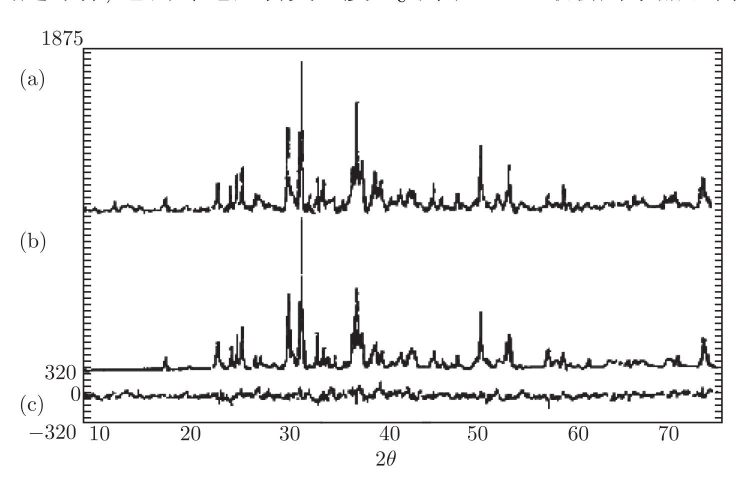


图 5.14　烟尘的 X 射线粉末衍射图

(a) 实验图谱; (b) 理论计算图谱; (c) 两者差值

表 5.5 烟尘的分析结果

物相名	化学式	W_1^*	W^*	$T/\text{Å}^*$	Brindley 因子	W_2^*
石英	SiO_2	13.9(2)	0.017(1)	2930(309)	1.046	5.28(8)
硬石膏	$CaSO_4$	8.8(2)	0.019(2)	2432(402)	0.986	3.34(8)
食盐	NaCl	7.3(2)	0.039(3)	1030(76)	1.016	2.77(4)
刚玉	Al_2O_3	6.5(6)	0.11(5)	449(142)	1.032	2.47(23)
尖晶石	$MgAl_2O_4$	11.0(6)	0.45(7)	185(17)	1.033	4.18(23)
硅线石	Al_2SiO_5	2.4(2)	0.14(5)	381(91)	1.040	0.91(8)
钙芒硝	$Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$	13.2(4)	0.013(3)	5325(3500)	1.018	5.02(15)
无水芒硝	Na_2SO_4	13.1(4)	0.043(6)	940(120)	1.044	4.98(15)
方镁石	MgO	10.1(3)	0.025(3)	1663(246)	1.040	3.84(11)
α-鳞石英	SiO_2	4.1(1)	0.035(4)	1145(132)	1.053	1.56(4)
赤铁矿	Fe_2O_3	9.6(3)	0.24(2)	269(14)	0.646	3.65(11)
无定形物	—	—	—	—	—	62.0(12)

注: W_1 为直接从衍射图谱得到的质量分数; W 为半高宽参数; T 为按 Scherrer 公式得出的晶粒的厚度; W_2 为最后得到的质量, 其中包括无定形物的含量.

其准确性不是很高, 因为 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 常以孪晶的形式出现, 不适宜用单晶衍射来确定其晶体结构. 如果只用 X 射线粉末衍射, 由于 X 射线对氧不灵敏, 不能得到氧的立体化学的细节, 而中子衍射虽然对氧有较高的灵敏度, 但不能分辨出 Cu 和 Y 的无序状态. Williams 等[27], Jorgensen 和 Hinks 等[28] 同时利用 X 射线粉末衍射和中子粉末衍射相结合的方法, 对晶体结构进行精修, 使两者优势互补, 不仅准确得出了氧的立体化学和 Cu—O 键长, 而且得出了 Cu、Y 的无序状态, 很好地联系了超导特性.

生命必需元素与氨基酸组成的配合物构成了生命必需元素的载体, 常参与一系列重要的生命过程. 康立涛等[29] 合成了人体必需且不能够自身合成的 8 种氨基酸之一的 L–胱胺酸 (L–$C_6H_{12}O_4N_2S_2$) 与对人体必需的 14 种微量元素之一的 Zn 的配合物 L–胱胺酸锌, 并用 X 射线粉末衍射对其进行结构表征, 作了指标化, 求得其晶胞参数、所属晶系及可能的空间群.

随着 X 射线衍射理论的不断深入和发展, 它在材料微观结构分析领域的应用越来越广泛, 无论是金属还是非金属, 有机材料还是无机材料, 天然材料还是人造材料, 都显示了它独特的研究优势.

5.3 掠入射衍射

5.3.1 掠入射衍射理论概述

1979 年, Marra 等[30] 首次应用 X 射线掠入射衍射方法研究了薄膜界面的晶格弛豫. X 射线掠入射技术在材料表面结构表征中具有的优点引起了人们的重视. 对一般材料, X 射线的折射率小于其在真空 (或空气) 中的折射率, 因此 X 射线在

材料与空气界面存在外全反射现象. 当单色 X 射线以小于材料全反射临界角的掠入射角入射到材料的表面时, 进入材料内部的 X 射线透射波振幅将随深度遵循指数衰减形式, 透射波的这种特性极大地减小了 X 射线的进入材料内部的深度, 使得散射过程集中在表面以下的几个原子层范围内, 从而大大地抑制了对衬底材料衍射信号的激发, 降低了体结构信号的影响, 这相当于表面二维体系的衍射; 其次, 通过对掠入射角或掠出射角的调节, 可以调节 X 射线对所研究体系的穿透深度, 从而获得对应于不同深度的结构信息. 掠入射衍射实验技术多应用于单晶表面层、多层外延薄膜、量子线、量子点等表面材料的结构研究, 是一种对表面结构敏感的非共面衍射技术.

在掠入射衍射实验中, X 射线入射角 / 出射角位于接近全反射区域, 此时存在强烈的反射, X 射线衍射运动学理论中一次弱散射假设已不再成立, 给出的结论与实验结果存在很大的偏离. 大体来说, 掠入射 X 射线衍射可纳入以下两套理论框架下进行讨论: ①与共面衍射相对应的 X 射线掠入射衍射动力学理论——Afanasev[31]、Cowan[32] 等从麦克斯韦 (Maxwell) 方程出发, 采用晶体内布洛赫 (Bloch) 波的双束近似, 并应用电磁场在晶体表面所应满足的边界条件, 讨论了 X 射线掠入射动力学衍射, 他们提出的理论在解决超晶格多层膜时遇到了一些困难, Stepanov[33] 等在 1995 年对此提出了解决办法. ②基于畸变波玻恩近似(distorted wave Born approximation, DWBA) 的准运动学衍射理论, Vineyard[34] 首次利用畸变波近似的概念来处理 X 射线掠入射衍射问题, 在他的理论讨论中, 考虑的是偏离平均场的表面层内电子扰动场对于畸变的入射波的散射, 适合于描述掠角入射、高角出射的实验排置 (图 5.15(a)), 这种实验排置属于共面衍射的范畴; 图 5.15(b) 所示是另一种更常见的、利用单色 X 射线的角度色散来实现的实验排置, 在此排置下, 入射束和衍射束与样品表面的夹角均可保持在全反射临界角附近, 1983 年 Dietrich 等[35] 指出, 在这种实验排置下, 必须同时考虑全反射附近入射波场以及出射波场的畸变, 并在单层膜异质结结构研究中给出了比较完美的解释, 1995 年, Baumbach 等[36] 将 DWBA 成功地应用到超晶格多层膜 X 射线掠入射衍射模型.

X 射线衍射准运动学衍射理论是对 X 射线衍射运动学理论的修正, 为解决全反射区附近的强散射问题, X 射线衍射准运动学衍射理论引入了畸变波概念: 将样品对 X 射线的散射势分解为两部分, 使其中表示强烈散射部分的表述形式简单且能方便求出其本征波函数, 然后, 以求得的波函数作为初态, 考虑这个初态波函数在散射势的另一部分 (这一部分散射势对 X 射线的作用相对较弱, 可以仅考虑其对 X 射线散射的一次过程, 但其描述散射势的相对起伏, 形式比较复杂, 称其为微扰散射势) 的作用下跃迁到某一中间态 (称为畸变的出射波) 的过程, 最后, 畸变的出射波经过无微扰散射势 (即表示强烈散射的部分) 的作用, 从样品表面出射, 成为末态波函数, 即散射 (衍射) 波. 这个求解过程相对比较简单, 并且, 如果散射势分

解比较合适, 那么, 得到的结果将与实验比较符合.

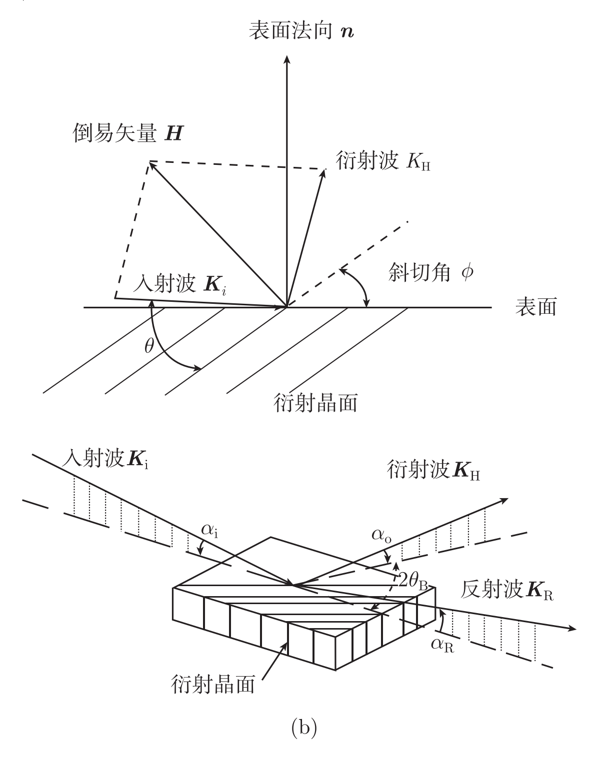


图 5.15 掠入射衍射实验示意图

(a) 掠入射共面衍射; (b) 掠入射非共面衍射

在畸变波玻恩近似下, 薄膜样品的掠入射衍射强度$I(\boldsymbol{Q})$ 可写[37,38] 为

$$I(\boldsymbol{Q}) \propto |t_0|^2 |t_s|^2 \left|S(\boldsymbol{Q}')\right|^2 \tag{5.42}$$

式中, $\boldsymbol{Q}$ 为空气中的散射矢量, 其表示式将在下节给出; t_0 和 t_s 分别是初态和末态波函数对应于样品中的折射系数[38]; 与运动学理论相似, $S(\boldsymbol{Q}')$ 为样品的散射振幅; 与运动学理论所不同的是, $\boldsymbol{Q}'$ 是样品中经过折射率修正后的散射矢量, 由于是在全反射区域附近考虑散射问题, 散射矢量$\boldsymbol{Q}'$ 的 z 分量取复数值.

由畸变波玻恩近似理论, X 射线在样品中的穿透深度L 可表示为[39,40]

$$L = \frac{\lambda}{4\pi} \frac{1}{\mathrm{Im}\left(\sqrt{\sin^2 \alpha_i - 2\delta - 2i\beta}\right)} \tag{5.43}$$

式中, 符号 $\mathrm{Im}(x)$ 表示取 x 的虚部, λ 为入射 X 射线波长; α_i 为掠入射角; δ和β分别为样品折射率增量的实部和虚部 (此处取正值).

5.3.2　实验方法

X 射线掠入射非共面衍射实验可以在四圆衍射仪开展, 在北京同步辐射装置 (BSRF) 的漫散射实验站上开展掠入射衍射的衍射仪配置如图 5.16 所示. 下面以图 5.16 的配置为例简单介绍一下实验的过程: 样品水平放置在测角头 z 平台上, 调节测角头的倾角使得样品表面法线平行于衍射仪 Φ 圆的轴线, 调整 θ 圆使得 χ 圆转轴与入射光线同 2θ 圆轴线确定的平面垂直, 通过转动 χ 圆以使入射 X 射线与样品表面成$\alpha_{\rm i}$ 的掠角, 利用安装在 2θ 圆臂上的较大接收孔径的 NaI 探测器(掠出射角较大范围内的积分强度) 或一维位置灵敏探测器(可分辨不同的掠出射角α_0) 获取衍射强度信息, 而倒易空间的面内扫描是通过 Φ 圆与 2θ 圆的组合扫描来实现.

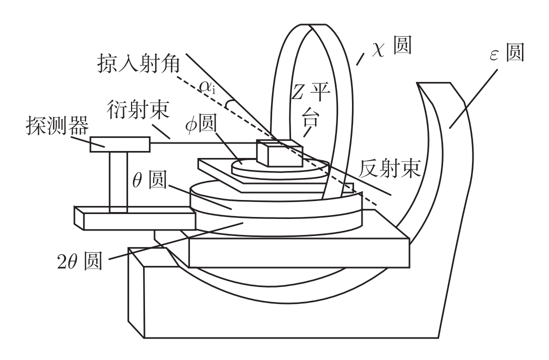


图 5.16　BSRF 上开展掠入射衍射实验时衍射仪的配置

由式 (5.43) 可以看出, 掠入射衍射实验中 X 射线在样品中的穿透深度随着掠入射角的改变而变化, 因此可以通过调节衍射仪 χ 圆的角度值来调整 X 射线进入样品的深度, 从而得到不同深度处样品的面内结构信息. 图 5.17 是以硅晶体样品为例, 能量为 8.05keV 的 X 射线在样品中的穿透深度随掠入射角度的变化曲线.

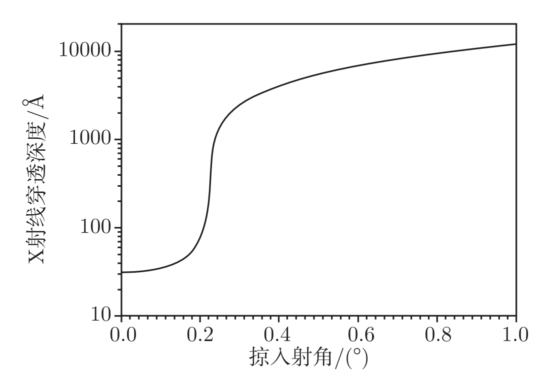


图 5.17　8.05keV 的 X 射线在 Si 样品中的穿透深度随掠入射角的变化曲线

8.05keV 的 X 射线在 Si 中的折射率增量 $\delta = 7.58 \times 10^{-6}$, $\beta = 1.73 \times 10^{-7}$

进行掠入射非共面衍射实验时, 样品的表面法线 $\boldsymbol{n}$ 近似垂直于由入射波矢 $\boldsymbol{K}_{\mathrm{i}}$ 和出射波矢 $\boldsymbol{K}_{\mathrm{o}}$ 决定的散射平面. 空气中散射矢量 $\boldsymbol{Q}$ 同入射波矢及出射波矢的关系为 (图 5.18)

$$\begin{cases} Q_x = K(\cos\alpha_{\mathrm{o}}\cos\theta_{\mathrm{o}} - \cos\alpha_{\mathrm{i}}\cos\theta_{\mathrm{i}}) \\ Q_y = K(\cos\alpha_{\mathrm{o}}\sin\theta_{\mathrm{o}} + \cos\alpha_{\mathrm{i}}\sin\theta_{\mathrm{i}}) \\ Q_z = K(\sin\alpha_{\mathrm{o}} + \sin\alpha_{\mathrm{i}}) \end{cases} \tag{5.44}$$

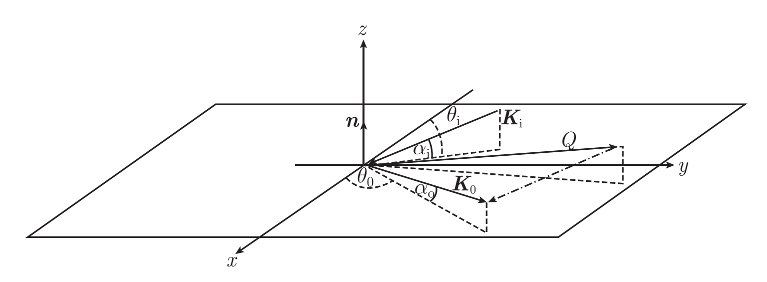


图 5.18 掠入射非共面衍射实验中波矢量及样品取向的角度关系

5.3.3 实验数据分析

利用掠入射 X 射线衍射技术表征晶体的微结构时, 对于实验数据的分析处理与通常的表征晶体结构的 X 射线衍射实验技术一致：利用布拉格公式, 可以通过测定衍射峰的角度值θ, 确定样品的面内晶格常数$a_{//}$(或者面内调制结构的周期 D), 还可以通过测量不同掠入射角度下同一晶面的衍射峰角度的变化, 获得晶面参数随深度的变化.

通过构造理想的样品结构模型, 借助于计算机拟合技术, 结合有限元分析和掠入射衍射理论, 可以模拟得到掠入射衍射实验的理论结果, 通过对比理论结果与实验数据的差异, 调整样品模型的结构参数, 最终获得使模拟结果与实验数据相一致的样品结构参数的分布信息.

5.3.4 应用实例

硅光电子学的应用前景以及对量子点的自组织生长机制的探讨吸引着人们广泛开展硅单晶衬底上自组织生长锗量子点微结构的研究课题, 中国科学院高能物理所的姜晓明研究员和复旦大学的蒋最敏教授领导的课题组在北京同步辐射装置上利用 X 射线掠入射衍射实验方法研究了 Si(001) 衬底上自组织生长的 Ge 量子点样品的应变及组分情况[41,42]. 图 5.19(a) 是不同掠入射角下 Si(220) 衍射峰附近的径向扫描, 从图中可以看到, 掠入射角为 0.5° 时在衬底衍射峰的两侧各有一个衍射峰. 高角度位置的衍射峰 $\mathrm{S_{II}}$ 随着掠入射角度的增加很快消失, 而低角度位置的衍射峰 $\mathrm{S_{I}}$ 随掠入射角度的增加变化的相对较慢, 并且, 峰位向衬底峰的方向移动. 然

后利用常规的 X 射线衍射测量了衬底 Si(004) 衍射峰附近的径向扫描 (图 5.19(b)), 在衬底峰前 (图中 66.76° 角度处) 出现一个小的衍射峰. 通过分析得到如图 5.20 所示的 Si 衬底上的量子点结构模型. 图 5.19 中衍射峰 S_I 由图 5.20 中标记为 S_I 量子点区域引起, 并且量子点的组分不单纯是 Ge 原子, 而是 Ge 原子与 Si 原子的混合, 并且有部分 Ge 原子扩散到 Si 衬底中; 而图 5.19 中衍射峰 S_{II} 是由于图 5.20 中标记为 S_{II} 的位置引起的, 此处晶格的畸变是由 Si 表面量子点的覆盖区域与附近未覆盖区域的挤压产生.

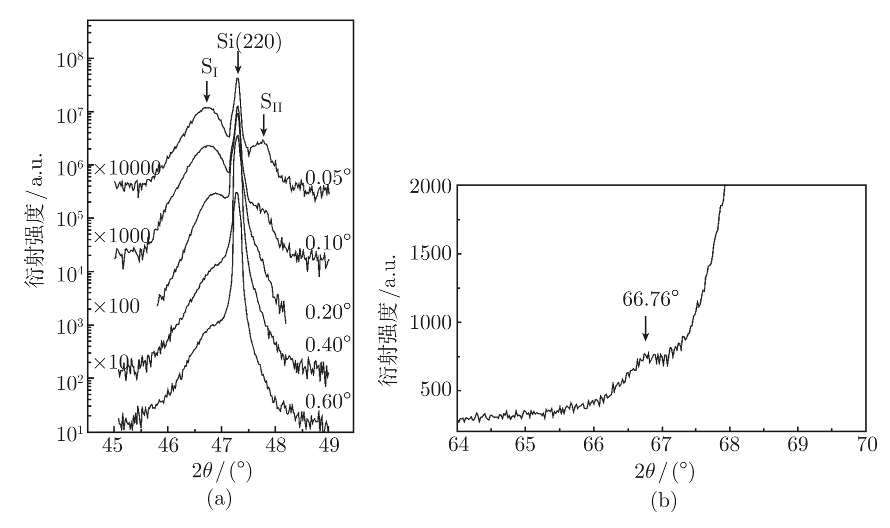


图 5.19 Si(001) 衬底上自组织生长 Ge/Si 量子点样品的衍射图

(a) 不同掠入射角下 Si(220) 附近的径向扫描; (b) Si(004) 附近的径向扫描

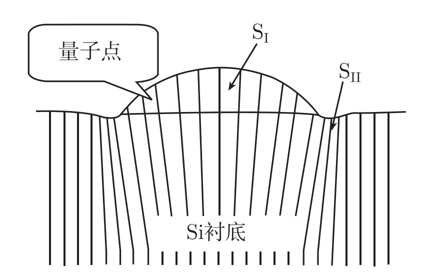


图 5.20 Ge/Si 量子点的结构模型示意图

图中标出原子晶面为 Si(220)

在纳米尺度上对量子点进行有序排列并控制相邻颗粒之间的距离, 可以改变量子点之间、量子点与其载体之间的共振耦合性质, 在微电子器件、仿生材料等领域有广泛的应用前景. 控制纳米颗粒在有机模板内的分散组装具有重要的价值. 中科院物理研究所软物质物理实验室李明研究员领导的研究组, 利用表面活性剂分子的

自组装特性来分散并排列直径约 3 nm 的水溶性半导体量子点, 获得了固体衬底上的纳米颗粒–磷脂多层复合结构. 在北京同步辐射装置上利用 X 射线反射、X 射线掠入射衍射并结合 TEM 等方法证实这是一种高度有序的多层复合结构 (图 5.21), 并由 X 射线掠入射衍射数据获得了同一层内相邻颗粒中心之间的距离值[43].

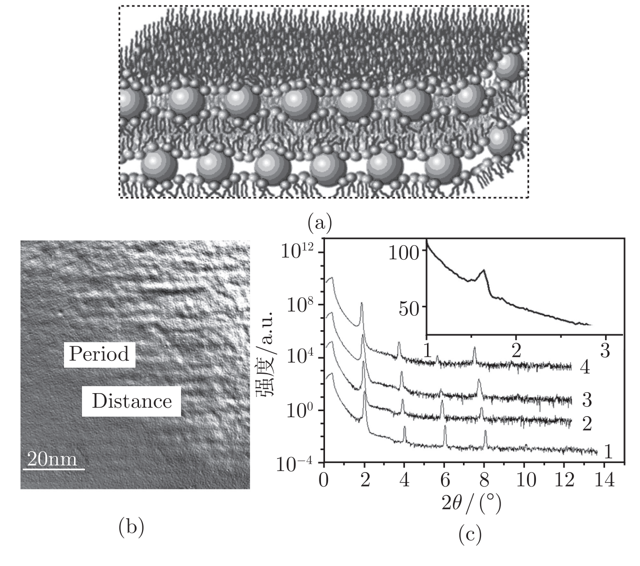


图 5.21 高度有序量子点–磷脂多层复合结构的自组装

(a) 纳米复合结构模型示意图; (b) 样品切面 TEM 图像; (c) 不同纳米颗粒浓度样品的 X 射线反射率曲线, 体现了其层状分布. 插图: X 射线掠入射衍射曲线, 体现了纳米颗粒在层内的二维有序分布

5.4 异常衍射精细结构

5.4.1 异常衍射精细结构理论概述

早在 20 世纪 50 年代人们就观察到了衍射异常精细结构现象[44], 到 80 年代末才试图从布拉格反射扩展精细结构 (Bragg reflectivity extended fine structure, BREFS) 中获取类似 X 射线吸收精细结构 (XAFS) 的短程信息[45]. 直到 90 年代初, 人们才逐步把衍射峰强度随入射 X 射线能量变化而引起的振荡称作衍射异常精细结构(diffraction anomalous fine structure, DAFS)[46].

DAFS 技术是一种精细结构分析技术. 在非相对论量子力学机制下, 忽略磁散射项的贡献和温度因素的影响, 原子对 X 射线相干散射因子 f 是汤姆孙 (Thomson) 散射振幅 f_0 与异常散射振幅 Δf 之和, 即

$$f\left(Q,E\right)=f_0\left(Q\right)+\Delta f\left(Q,E\right)=f_0\left(Q\right)+f'\left(Q,E\right)+\mathrm{i}f''\left(Q,E\right) \tag{5.45}$$

式中, E 为 X 射线能量; 此时 Q 称为 X 射线散射矢量, $Q=S_2-S_1$, S_1、S_2 分别是入射 X 射线波矢和散射 X 射线波矢. 汤姆孙散射振幅f_0 与能量 E 无关, 只依赖于散射矢量 Q. 而异常散射因子的实部 f' 和虚部 f'' 对 X 射线波矢 S_1, S_2 的依赖性很小, 因此, 异常散射因子可以近似描述为只与 X 射线能量相关的函数[47], 即

$$\Delta f(E)=f'(E)+\mathrm{i}f''(E) \tag{5.46}$$

式中, 异常散射因子的虚部正比于 X 射线吸收截面 $\sigma(E)$ 与 X 射线能量 E 的乘积, 即

$$f''(E)=\left(\frac{mcE}{2e^2h}\right)\sigma(E) \tag{5.47}$$

式中, m 和 e 分别为电子的质量和电荷; c 为光速; h 为 Plank 常量. 通常 X 射线吸收精细结构 (XAFS) 函数 $\chi(E)$ 表示为

$$\chi_{\mathrm{XAFS}}(E)=\frac{\sigma(E)-\sigma_0(E)}{\sigma_0(E)} \tag{5.48}$$

式中, $\sigma_0(E)$ 表示孤立原子的吸收截面, 是一光滑的函数. 将式 (5.48) 代入式 (5.47) 中, 得到

$$f''(E)=\left(\frac{mcE}{2e^2h}\right)\sigma_0(E)(1+\chi(E))=f_0''(E)+f_0''(E)\cdot\chi''(E) \tag{5.49}$$

式 (5.49) 中的 $\chi''(E)$ 就是式 (5.48) 中的 $\chi_{\mathrm{XAFS}}(E)$. 式 (5.49) 中 $f_0''(E)$ 是异常散射因子虚部的光滑部分, 在 DAFS 数据分析中可以作为背底扣除. 异常散射因子的实部与虚部之间满足 Kramers-Kronig 关系[48]

$$\begin{cases} f'(E)=\dfrac{2}{\pi}P\displaystyle\int_0^\infty \frac{E'f''(E')}{(E^2-E'^2)}\mathrm{d}E' \\ f''(E)=-\dfrac{2E}{\pi}P\displaystyle\int_0^\infty \frac{f'(E')}{(E^2-E'^2)}\mathrm{d}E' \end{cases} \tag{5.50}$$

式中, P 表示主值. 因此, 异常散射因子的实部也可以表示为类似的形式, 即

$$f'(E)=f_0'(E)+f_0''(E)\cdot\chi'(E) \tag{5.51}$$

式中, $f_0'(E)$ 为异常散射因子实部的光滑部分, 不含 DAFS 谱的振荡的结构. 将式 (5.49) 和式 (5.51) 代入式 (5.45), 得到

$$f(Q,E)=[f_0(Q)+f_0'(E)+\mathrm{i}f_0''(E)]+f_0''(E)\cdot\chi_{\mathrm{DAFS}}(E) \tag{5.52}$$

式中

$$\chi_{\mathrm{DAFS}}(E)=\chi'(E)+\mathrm{i}\chi''(E) \tag{5.53}$$

为异常散射因子中的精细结构函数, 即衍射异常精细结构函数. 在单散射偶极跃迁近似下, DAFS 信号可以用下式来表示[46,49]:

$$\chi_{\text{DAFS}}(k)=\sum_{j=1}^{N}\frac{S_0^2N_j}{kR_j^2}\left|f_j(k)\right|\cdot\mathrm{e}^{-2k^2\sigma_j^2}\cdot\mathrm{e}^{-2R_j/\lambda_j}\cdot\mathrm{e}^{\mathrm{i}[2kR_j+\phi_j(k)+2\delta_{\mathrm{c}}(k)]}\tag{5.54}$$

式中, N_j、R_j、σ_j^2、λ_j、ϕ_j 和 f_j 分别为第 j 配位层的配位数、配位键长、德拜–沃勒因子、光电子平均自由程、散射原子相移和背散射振幅; δ_{c} 为中心原子相移; S_0^2 为多体效应引起振幅衰减因子. 光电子波矢 $k=[2m(E-E_0)/\hbar^2]^{1/2}$, 其中, E 是入射 X 射线能量, E_0 为异常散射原子吸收边的能量阈值. 对式 (5.54) 取虚部就是 X 射线吸收精细结构信号, 即 $\chi_{\text{XAFS}}(k)=\mathrm{Im}(\chi_{\text{DAFS}})$.

由此可见, 异常散射因子中含有类似于 X 射线吸收谱中的精细结构. 而 X 射线吸收精细结构 被解释为入射的 X 射线受到中心原子的吸收而产生光电子, 从中心原子出射的光电子波受到近邻原子的散射而形成入射 X 射线电子波, 出射 X 射线电子波与入射 X 射线电子波在中心原子处发生干涉形成了 XAFS 振荡. 类比 XAFS 的唯象原理, DAFS 可以解释为入射 X 射线受到异常散射原子的弹性散射而产生虚拟的中间态光电子 (virtual intermediate state photoelectron) [49], 这种虚拟态光电子受到异常散射原子近邻的散射而发生干涉效应, 从而形成了 DAFS 振荡结构. 从以上可知, DAFS 信号含有异常散射原子近邻结构的信息.

然而, 实验中直接测量得到的是衍射峰强度随X射线能量变化的曲线. 对于远离吸收边的单波长或单能量 X 射线衍射 (见 5.2 节), X 射线衍射强度可以表示为

$$I\left(Q\right)\propto\left|F\left(Q\right)\right|^2A\left(Q\right)\tag{5.55}$$

式中, $F\left(Q\right)$ 为晶体结构因子; $A\left(Q\right)$ 为样品对 X 射线的吸收修正项. 涉及晶体的衍射, 此时 Q 称为 X 射线衍射矢量. 式 (5.55) 中的晶体结构因子

$$F\left(Q\right)=\sum_j f_j\left(Q\right)\exp\left(\mathrm{i}Q\cdot r_j\right)\tag{5.56}$$

对于 DAFS 技术, 只需将 $f_j(Q,E)=f_{0j}(Q)+f_j'(E)+\mathrm{i}f_j''(E)$ 代替式 (5.56) 中的原子散射因子 $f_j(Q)$, 就可以得到 DAFS 模式下的异常衍射强度[50]:

$$\begin{aligned}I(E)\propto\left|F\right|^2=&\left(A^2+B^2\right)+2\left(A\alpha+B\beta\right)f_m'\left(E\right)+2\left(B\alpha-A\beta\right)f_m''\left(E\right)\\&+\left(\alpha^2+\beta^2\right)\left[f_m'\left(E\right)^2+f_m''\left(E\right)^2\right]\end{aligned}\tag{5.57}$$

式中

$$A=\sum_j f_{0,j}\cos\left(Q\cdot r_j\right)\tag{5.58}$$

$$B = \sum_j f_{0,j} \sin (Q \cdot r_j) \tag{5.59}$$

$$\alpha = \sum_m \cos (Q \cdot r_m) \tag{5.60}$$

$$\beta = \sum_m \sin (Q \cdot r_m) \tag{5.61}$$

j 表示对单胞中的所有原子求和, m 表示对单胞中的异常散射原子求和. 对于有中心对称性的单胞来说, B 和 β 的值为零, 式 (5.57) 可以简化为

$$|F|^2 = A^2 + 2\alpha A f'_m(E) + \alpha^2 \left[f'_m(E)^2 + f''_m(E)^2 \right] \tag{5.62}$$

进一步, 将式 (5.49) 和式 (5.51) 代入式 (5.57), 异常衍射强度可以表示为

$$\begin{aligned} I(E) = & [(A^2+B^2) + 2(A\alpha + B\beta)f'_0 + 2(B\alpha - A\beta)f''_0 + (\alpha^2+\beta^2)({f'_0}^2 + {f''_0}^2)] \\ & + 2[(A\alpha + B\beta)f''_0 + (\alpha^2+\beta^2)f'_0 f''_0]\chi' \\ & + 2[(B\alpha - A\beta)f''_0 + (\alpha^2+\beta^2){f''_0}^2]\chi'' \\ & + (\alpha^2+\beta^2){f''_0}^2(x'^2 + \chi''^2) \end{aligned} \tag{5.63}$$

式中, 第一项为光滑部分 (I_s), 不含振荡结构; 第二项来自于异常散射振荡信号的实部; 第三项来自于异常散射振荡信号的虚部; 第四项为振荡信号的高次项, 通常可以忽略. 扣除异常衍射强度 (I) 中的光滑的背底 (I_s), 以及忽略振荡信号的高次项, 所得到的信号是实部和虚部振荡信号的叠加, 即

$$\begin{aligned} \Delta I = & I - I_s \\ \approx & 2f''_0 \left\{ \left[A\alpha + B\beta + f'_0(\alpha^2+\beta^2) \right] \chi' + \left[B\alpha - A\beta + f''_0(\alpha^2+\beta^2) \right] \chi'' \right\} \end{aligned} \tag{5.64}$$

在式 (5.57)∼ 式 (5.61) 中含有晶胞中原子晶格位置的信息. 对某一个特定的衍射峰 (HKL), 由式 (5.57)∼ 式 (5.61) 可以算出晶胞中不同晶格位置的异常散射原子对该衍射峰的贡献. 为了更好地理解晶体中不同晶格位置异常散射原子对衍射峰的贡献, 以下以 Co_3O_4 晶体为例加以说明.

由 X 射线衍射理论 (见 5.2 节) 可知, 晶体中某晶面 (HKL) 发生衍射时, 晶胞中第 j 个原子相对于原点处原子的散射相位差表示为

$$\varphi_j = Q \cdot r_j = H \cdot u_j + K \cdot v_j + L \cdot w_j \tag{5.65}$$

式中, H、K、L 表示衍射峰的指标; u_j、v_j、w_j 表示晶胞中第 j 个原子的相对位置. 那么, 晶体的衍射强度可以表示为

$$I \propto |F_{HKL}|^2 = \left| \sum_{j=1}^{n} f_j \mathrm{e}^{\mathrm{i}2\pi(Hu_j + Kv_j + Lw_j)} \right|^2$$

$$= \left[\sum_{j=1}^{n} f_j \cos 2\pi(Hu_j + Kv_j + Lw_j)\right]^2 + \left[\sum_{j=1}^{n} f_j \sin 2\pi(Hu_j + Kv_j + Lw_j)\right]^2 \tag{5.66}$$

Co_3O_4 晶体[51] 具有尖晶石型的结构, 属 $\mathrm{Fd\bar{3}m}$ 空间群. 每个晶胞含有 8 个 Co_3O_4 分子, 共 56 个原子. 晶体中Co原子有两种不同的晶格位置：即处于氧八面体间隙的 16c 位置和处于氧四面体间隙的 8b 位置. 氧原子处于 32e 位置. 在此, 氧八面体中的Co记作Co(Oct), 氧四面体中的Co记作Co(Tet).

在Co的 K 吸收边 (7709eV) 附近采集 (HKL) 衍射峰的 DAFS 谱. Co作为异常散射原子, (HKL) 衍射峰的异常衍射强度只需计算Co原子的贡献, 其他原子的贡献可以不计算. 在 Co_3O_4 晶胞中, 处于两种晶格位置的Co原子相对坐标 (u_j, v_j, w_j) 是：

(1) Co(Tet) 在 8b 的相对位置

$$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right),\quad \left(\frac{1}{2},0,0\right),\quad \left(0,\frac{1}{2},0\right),\quad \left(0,0,\frac{1}{2}\right),$$
$$\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}\right),\quad \left(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}\right),\quad \left(\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right),\quad \left(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}\right)$$

(2) Co(Oct) 在 16c 的相对位置

$$\left(\frac{1}{8},\frac{1}{8},\frac{1}{8}\right),\quad \left(\frac{1}{8},\frac{5}{8},\frac{5}{8}\right),\quad \left(\frac{5}{8},\frac{1}{8},\frac{5}{8}\right),\quad \left(\frac{5}{8},\frac{5}{8},\frac{1}{8}\right),$$
$$\left(\frac{1}{8},\frac{3}{8},\frac{3}{8}\right),\quad \left(\frac{3}{8},\frac{1}{8},\frac{3}{8}\right),\quad \left(\frac{3}{8},\frac{3}{8},\frac{1}{8}\right),\quad \left(\frac{1}{8},\frac{7}{8},\frac{7}{8}\right)$$
$$\left(\frac{7}{8},\frac{1}{8},\frac{7}{8}\right),\quad \left(\frac{7}{8},\frac{7}{8},\frac{1}{8}\right),\quad \left(\frac{3}{8},\frac{5}{8},\frac{7}{8}\right),\quad \left(\frac{3}{8},\frac{7}{8},\frac{5}{8}\right),$$
$$\left(\frac{5}{8},\frac{3}{8},\frac{7}{8}\right),\quad \left(\frac{5}{8},\frac{7}{8},\frac{3}{8}\right),\quad \left(\frac{7}{8},\frac{3}{8},\frac{5}{8}\right),\quad \left(\frac{7}{8},\frac{5}{8},\frac{3}{8}\right)$$

将以上原子相对坐标(u_j, v_j, w_j) 和相应的衍射峰指标 (HKL) 代入式 (5.66), 得到以下衍射峰的衍射强度：

(1) (222) 衍射强度

$$I(222) \propto \left|16 f_{\mathrm{Co(Oct)}}\right|^2 \tag{5.67}$$

(2) (422) 衍射强度

$$I(422) \propto \left|8 f_{\mathrm{Co(Tet)}}\right|^2 \tag{5.68}$$

(3) (444) 衍射强度

$$I(444) \propto \left|8f_{\mathrm{Co(Tet)}} - 16f_{\mathrm{Co(Oct)}}\right|^2 \tag{5.69}$$

(4) (311) 衍射强度

$$I(311) \propto \left|4f_{\mathrm{Co(Tet)}}\right|^2 + \left|4f_{\mathrm{Co(Tet)}} + 4\sqrt{2}f_{\mathrm{Co(Oct)}}\right|^2 \tag{5.70}$$

由以上四式可知: (222) 衍射峰只有来自氧八面体间隙位置Co原子 Co(Oct) 的贡献, (422) 衍射峰只有来自氧四面体间隙位置Co原子 Co(Tet) 的贡献, 而 (444) 和 (311) 衍射峰含有 Co(Oct) 和 Co(Tet) 位置的共同贡献. 在忽略振荡高次项时, 上述四个衍射峰的 DAFS 信号分别与 $\chi'_{\mathrm{Co(Oct)}}$, $\chi'_{\mathrm{Co(Tet)}}$, $\chi'_{\mathrm{Co(Tet)}} - 2\chi'_{\mathrm{Co(Oct)}}$, $2\chi'_{\mathrm{Co(Tet)}} + \sqrt{2}\chi'_{\mathrm{Co(Oct)}}$ 成正比. 从以上实例分析可以看出：不同的衍射峰是由不同晶格位置上的异常散射原子按不同的方式共同贡献的结果. 因此, 从多个衍射峰的 DAFS 谱中按不同晶格位置上的异常散射原子的贡献方式, 可以解析出各种晶格位置上异常散射原子的贡献. 由此可知, DAFS 技术是一种对晶格位置敏感的技术.

在 X 射线吸收信号 (见第 9 章) 中, 不同晶格位置对吸收谱的贡献完全取决于样品中吸收原子在各种晶格位置上的占有率. 换句话说, X 射线吸收信号是样品中占在不同晶格位置上的吸收原子的一种平均效果. 然而, 在 DAFS 技术中, 可以选择不同的衍射峰进行 DAFS 测量. 这也就是说, 可以通过选择不同的衍射峰, 来选择不同晶格位置上的异常散射原子对该 DAFS 谱的贡献份额, 以达到解析出某一晶格位置结构信息的目的. 这为研究不同晶格位置上异常散射原子的配位环境提供了一条途径. 在这里值得注意的是：涉及衍射散射类实验 (如 DAFS 方法), 把能对入射 X 射线能量有共振响应的原子称为异常散射原子, 而在 X 射线吸收谱实验中则称为吸收原子. 对同一个样品而言, 这两种方法所指的异常散射原子或吸收原子实际上就是同一种原子.

归纳起来, 对于某个特定的衍射峰, 可能出现以下几种情况：

(1) 该衍射峰没有异常散射原子的贡献, 则不会产生 DAFS 现象;

(2) 该衍射峰只有来自一种晶格位置上的异常散射原子的贡献, 则可以由该衍射峰的 DAFS 谱直接解析出该晶格位置异常散射原子的近邻配位结构;

(3) 该衍射峰有来自多个不同晶格位置上的异常散射原子的贡献, 那么, 在忽略振荡信号高次项的情况下, 所获得的 DAFS 谱是多个晶格位置异常散射原子按简单的代数加和方式共同贡献的一种平均效果. 这时, 可以通过测量多个有异常散射原子贡献的衍射峰的 DAFS 谱. 原则上, 异常散射原子有 n 个不同晶格位置, 可以由不同衍射峰的 n 个 DAFS 谱中解析分离出他们各自的贡献, 从而得到不同晶格位置上异常散射原子的近邻配位环境.

(4) 如果样品中, 异常散射原子只处于一种晶格位置. 那么由 DAFS 谱得到的异常散射原子近邻配位结构与用 XAFS 谱得到的吸收原子近邻配位结构一致. 通常在这种情况下, 宜直接使用 XAFS 技术进行研究.

从以上分析可以看出, DAFS 技术不同于单独的 XAFS 技术或 X 射线衍射技术, 它将两者有机地结合在一起, 可以获得具有长程周期性结构材料中某一特殊晶格位置的原子配位信息.

为了从 DAFS 谱中提取精确的结构数据, 对 X 射线衍射强度的吸收修正是必要的. 考虑一个有限厚度 t 的平板试样, 平行的 X 射线以入射角 θ 入射到样品上, p 和 q 分别是 X 射线的入射深度和衍射深度, 如图 5.22 所示. 那么, X 射线的最大入射深度为: $D = t/\sin\theta$. 在对称布拉格衍射条件下, X 射线的衍射强度[52] 正比于 $A(Q,E)$

$$A(Q,E) = \int_0^x \exp(-2\mu\, x)\,\mathrm{d}x = \frac{1}{2\mu}\left[1 - \exp\left(-\frac{2\mu\, t}{\sin\theta}\right)\right] \tag{5.71}$$

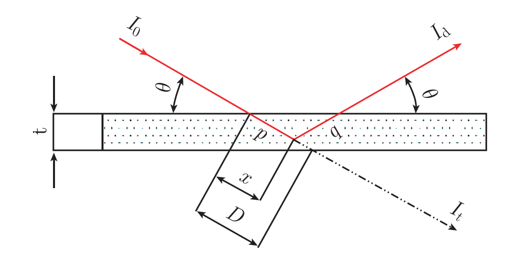


图 5.22　修正样品对 X 射线衍射强度的吸收

式中, μ 为样品对 X 射线的吸收系数. 对于一个无限薄的样品, 吸收修正因子近似为

$$A(Q,E) = \frac{t}{\sin\theta}\left(1 - \frac{\mu\, t}{\sin\theta}\right) \tag{5.72}$$

在进行 DAFS 测量时, 一般同时记录样品对 X 射线的吸收 A_θ

$$A_\theta = \ln(I_0/I_t) = \mu D = \mu\, t/\sin\theta \tag{5.73}$$

所以 DAFS 谱的吸收修正函数可以表示为

$$A(Q,E) = \frac{t}{2A_\theta \sin\theta}\left[1 - \exp(-2A_\theta)\right] \tag{5.74}$$

同步辐射 X 射线具有高度偏振和准直的特点, 平行性和单色性都特别的好. 且 DAFS 数据采集时, 衍射平面一般都安排在垂直方向上, 与 X 射线电矢量方向垂直. 因此, 偏振因子和洛伦兹因子都可以忽略不计.

5.4.2 DAFS 实验方法

由于 DAFS 实验所测量的是 X 射线衍射峰强度随能量的变化, 因此, 只能在同步辐射装置上进行. 一般情况下, 在测量 DAFS 谱的同时, 用前后电离室监测入射光强和透射光强, 以便对入射光强的变化和样品的吸收变化进行修正. DAFS 实验样品除要求有衍射峰 (即样品为结晶相) 外, 其他要求与 XAFS 实验对样品的要求基本一致, 即要求样品厚度均匀, 粉末样品要求样品颗粒足够细, 样品表面光滑等. 对无限厚的样品, DAFS 实验测量也是可行的. 图 5.23 中给出了 DAFS 实验测量装置示意图.

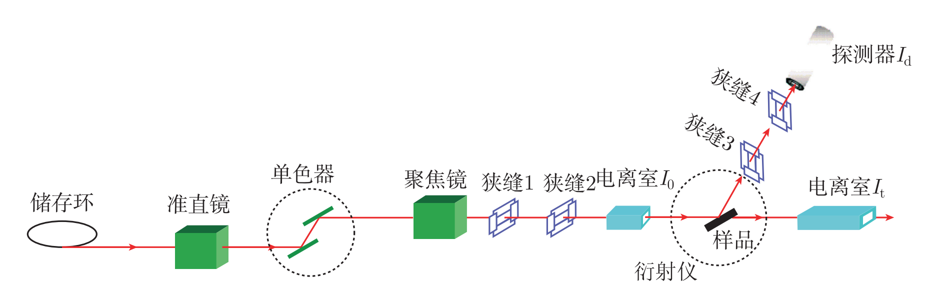


图 5.23 同步辐射衍射异常精细结构 (DAFS) 实验测量装置示意图

DAFS 谱的数据采集主要是在保证衍射矢量不变的前提下, 测量衍射强度随入射 X 射线能量变化的曲线. 数据采集模式[53] 主要有两种:

(1) 积分模式. 选择样品中某一元素的原子作为异常散射原子, 在异常散射原子 X 射线吸收边能量的附近选择扫描能量范围 (通常与 X 射线吸收谱的扫描能量范围相同), 即从吸收边前约 200eV 到吸收边后约 1000eV. 选择样品中某一晶相的某一衍射峰的角度扫描范围, 即要求在每一个能量点, 角度扫描能够测出该衍射峰的完整峰形. 实验过程中, 从第一个能量点开始, 对选定的衍射峰进行常规的 $\theta-2\theta$ 扫描, 测出完整的衍射峰峰形并计算积分强度. 然后, 以一定的步长转到下一个能量点重复上述过程. 如此反复直到所需能量区间全部测完. 衍射峰的积分强度与入射 X 射线能量的关系曲线即为实验获得的 DAFS 谱. 积分模式测量数据点较多, 所用时间较长, 其优点是数据精度高, 统计性较好.

(2) 微分模式. 与积分模式一样, 需要选择针对样品中某一异常散射原子的扫描能量范围, 以及样品中某一晶相某一衍射峰的准确峰位. 实验过程中, 从第一个能量点开始, 将样品和探测器移动到准确的衍射峰位 (θ, 2θ) 上测量该能量点该衍射峰位处的微分衍射强度. 然后, 以一定的步长转到下一个能量点, 按布拉格公式将θ 和 2θ 移动到与该能量点对应的衍射峰的准确位置测量该点衍射强度. 如此反复直到所需能量区间全部测完. 衍射峰峰位处的微分衍射强度与入射 X 射线能量的关系曲线即为实验获得的 DAFS 谱. 微分模式实际测量的数据点数目较少, DAFS 谱

采集所用的时间较短, 但要求θ和 2θ位置准确可靠.

5.4.3 DAFS 谱线分析方法

DAFS 数据分析[54~56] 的主要目的是从异常衍射强度中分离出带有精细结构信号的 χ' 和 χ''. 由于实验测量的是衍射峰强度随入射 X 射线能量变化的曲线, 在分离 χ' 和 χ'' 信号之前, 先要对异常衍射强度进行必要的修正, 这主要包括吸收修正、洛伦兹修正、偏振修正、样品几何因素(如样品照射面积的变化), 探测器响应修正以及仪器参数的影响. 这些修正与常规 X 射线衍射情况类似, 可以参看本书有关章节, 在此不再赘述. 从异常衍射强度中分离出精细结构信号的方法仍然在不断发展之中, 目前有两种主要的数据分析方法:

1. 直接样条函数拟合法

直接样条函数拟合法与常规 XAFS 数据分析方法类似, 读者可以参阅 9.2 节的相关内容. 原子异常散射因子的实部 f'(式 (5.51)) 和虚部 f''(式 (5.49)) 中分别含有精细振荡结构 χ' 和 χ''. 将式 (5.52)、式 (5.53) 和式 (5.56) 代入式 (5.55), 忽略 χ' 和 χ'' 的高次项后, 衍射强度与下式成正比:

$$
\begin{aligned}
I_{\mathrm{d}} \propto & |A_0|^2 + 2Re\left(A_0\right) f_0'' \sum_m \left[\chi_m' \cos\left(Q \cdot r_m\right) - \chi_m'' \sin\left(Q \cdot r_m\right)\right] \\
& + 2\mathrm{Im}\left(A_0\right) f_0'' \sum_m \left[\chi_m' \sin\left(Q \cdot r_m\right) + \chi_m'' \cos\left(Q \cdot r_m\right)\right]
\end{aligned}
\tag{5.75}
$$

式中

$$
A_0 = \sum_j \left(f_0 + f_0' + \mathrm{i} f_0''\right)_j \exp\left(\mathrm{i} Q \cdot r_j\right) \tag{5.76}
$$

$|A_0|^2$ 不含有精细振荡结构, 代表原子对能量有关的衍射强度的平滑部分的贡献. 式 (5.75) 中第二、三项含有 χ' 和 χ'' 的贡献, 分别是不同晶体学位置上的异常散射原子贡献的线性叠加. 首先用样条函数拟合实验获得的异常衍射强度曲线, 得到平滑的背底, 从整个异常衍射强度曲线中减去样条函数, 然后再除以平滑的样条函数就得到平均的 DAFS 振荡曲线, 如式 (5.54). 将 DAFS 振荡曲线分别进行傅里叶变换和傅里叶滤波就可以得到相应的径向结构函数和单配位层的 DAFS 曲线, 这一分析过程与 XAFS 数据分析方法类似. 然而这样得到的 DAFS 曲线是样品中异常散射原子处于各种晶体学位置的一种平均结果. 即使所选择的衍射峰只含有一种晶体学位置的贡献, 它仍然是异常散射因子实部和虚部共同贡献的结果. 因此得到的 DAFS 曲线明显与相应的 XAFS 曲线不同, 两者之间表现出相位差. 进一步细致的分析方法是根据 χ' 和 χ'' 的 Kramers-Kronig 关系和式 (5.75), 从所得到的 DAFS 信号中再次分离出 χ' 和 χ'' 各自的曲线, 对 χ'' 采用完全等同于 XAFS 的数据分析方法, 最后得到某一晶格位置异常散射原子的近邻结构信息.

2. 利用 Kramers-Kronig 关系迭代法

Kramers-Kronig 关系迭代法就是要从异常衍射强度曲线中, 首先分离出 f' 和 f'' 函数. 一般的做法是: 先给定 f' 函数一个理论初值, 根据 Kramers-Kronig 关系算出 f'' 函数, 将 f' 和 f'' 的值代入式 (5.57) 中与实验值比较, 并算出新的 f' 函数. 重复上述迭代过程, 直到实验值与计算值间的残差小于某个设定值, f' 和 f'' 函数分离成功. 对于具有对称中心的晶体结构可以不依赖于晶体的结构模型, 按照下面的方法得到相应的结构参数. 用理论数据给出 f' 和 f'' 的初值代入式 (5.62) 中, 对实验曲线的平滑部分进行非线性回归得出 α/A 值, 再代回到式 (5.62) 中解出 f' 函数, 利用 Kramers-Kronig 关系得到 f'' 函数. 将得到的 f' 和 f'' 函数再次代入式 (5.62) 中求出新一轮的 α/A 值, 重复上述迭代过程直到计算强度曲线和实验强度曲线间的残差小于某个设定值. 将 f' 和 f'' 函数成功分离后, 如果选定的衍射峰只来自一种晶格位置的贡献, 则可以利用式 (5.77) 和式 (5.78) 分别得到 DAFS 信号的实部和虚部.

$$\chi'(E) = \frac{f'(E) - f'_0\,(E)}{f''_0\,(E)} \tag{5.77}$$

$$\chi''(E) = \frac{f''(E) - f''_0\,(E)}{f''_0\,(E)} \tag{5.78}$$

如果选择的衍射峰含有多种晶格位置异常散射原子的贡献, 还需要结合多个衍射峰的 DAFS 测量, 按照晶体结构来区分不同晶格位置的信号, 有关的方法已在前面做了介绍. 式 (5.78) 的后续处理与 X 射线吸收精细结构谱的处理完全一致.

5.4.4 应用实例

1. Fe_3O_4 中 Fe 的不同晶位的 DAFS 研究[57]

样品为单晶 Fe_3O_4, 其中Fe作为异常散射原子有两种晶格位置, 一种是处于氧四面体配位中心的位置, 另一种是处于氧八面体配位中心的位置. 在Fe的 K 吸收边附近测量了 (022), (224), (222) 和 (444) 布拉格衍射峰的 DAFS 谱. 由于 (222) 衍射峰只有处于氧八面体中心位置的异常散射Fe原子的贡献, (022) 与 (224) 衍射峰对应氧四面体中心位置的异常散射Fe原子的贡献, 而 (444) 衍射峰对应氧八面体中心位置的异常散射Fe原子和氧四面体中心位置的异常散射Fe原子的共同贡献. 因此, 不同衍射峰的 DAFS 谱反应了不同晶格位置上异常散射Fe原子的配位情况, 如图 5.24 所示.

用迭代法解析 DAFS 谱, 得到异常散射因子的实部. 提取振荡信号, 并通过傅里叶变换得到不同晶格位置的配位情况, 如图 5.25 所示. 例如, 对 (222) 衍射峰的 DAFS 谱的分析可以直接得到氧八面体配位的 Fe 原子的局域配位结构. 通过理论拟合可以解析出氧八面体配位的Fe原子的配位键长及配位数. 结果表明: 通过分析

不同衍射峰的 DAFS 谱, 不仅可以区分, 而且可以解析出处于不同晶格位置具有不同配位环境的异常散射原子周围的局域结构.

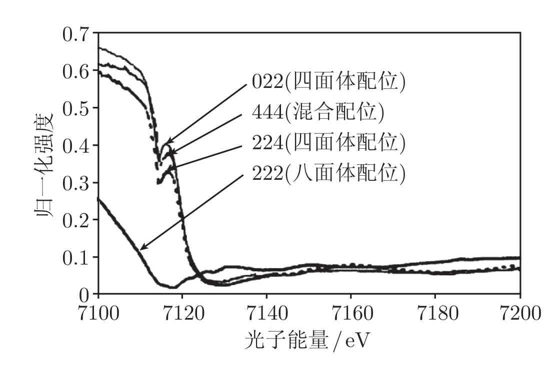


图 5.24 Fe_3O_4 中扣除背底后 I_0 归一化的 DAFS 谱

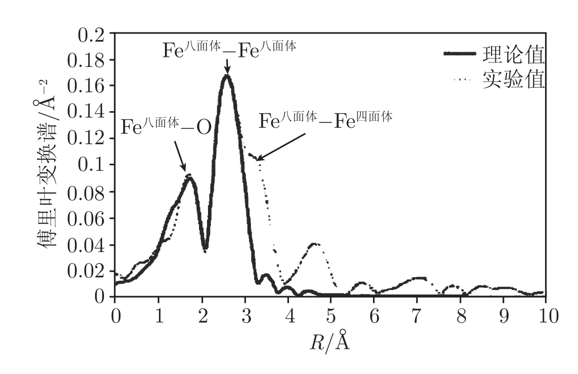


图 5.25 傅里叶变换谱. 虚线为实验值, 实线为只含氧八面体配位 Fe 的理论计算值

2. Ge 纳米晶和 Ge 无定形相混合物中短程有序的直接分离[58]

样品是由射频磁控溅射技术对Ge和SiO_2 进行共沉积得到的. Ge的含量是 60mol%, 样品厚度是 500nm. 样品在 800°C 氩气中退火 1h. 样品中富 Ge 相包裹在SiO_2 基体中, Ge有三种不同的结构环境：Ge纳米晶, 无定形Ge和Ge氧化物. 选择Ge的 K 吸收边对Ge(111) 布拉格衍射峰进行 DAFS 谱测量, 同时测量了Ge的 K 吸收边的荧光 EXAFS 谱. 从 DAFS 谱中分离出的 f', f'' 如图 5.26 所示. 图 5.27 比较了荧光 EXAFS 信号和分离出来的 DAFS 信号的傅里叶变换谱. 可以看到: EXAFS 数据反映的是平均结果, 可以得到无定形和纳米晶Ge—Ge 键的平均距离为 2.476Å; 而 DAFS 谱只反映结晶相的结构, 直接得到纳米晶中Ge—Ge 键的键长为 2.44Å. 用Ge纳米晶中获得的结构参数放到 EXAFS 数据拟合中, 可以得到无定形Ge的键长为 2.516Å. 结果表明：DAFS 方法与 EXAFS 方法相结合可以用来区分纳米晶相和无定形相的短程有序结构.

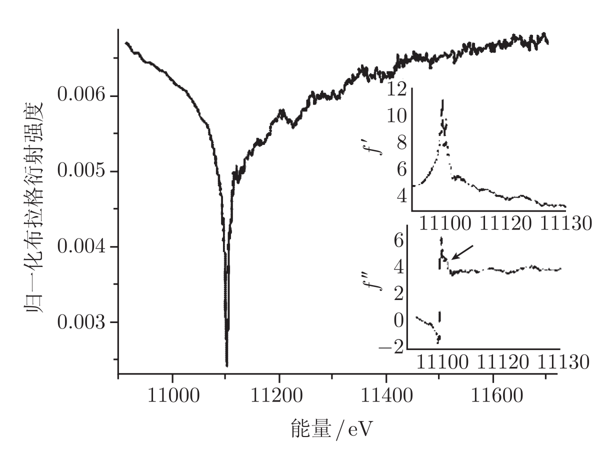


图 5.26 原始 DAFS 信号和分离出来的 f' 和 f'' 数据

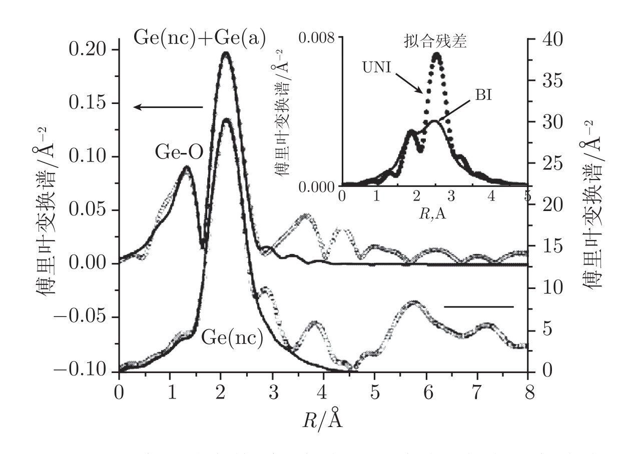


图 5.27 傅里叶变换谱, 实线为理论值, 虚线为实验值

3. Fe/Ir(100) 超晶格界面Fe原子的 DAFS 研究[59]

样品是用分子束外延生长在MgO(100) 衬底上总厚度为 240nm 的 80 个Fe/Ir双层. DAFS 测量是通过对超晶格样品的 (0036) 到 (0044) 反射峰在Fe的 K 吸收边进行的, 如图 5.28 所示. 从 DAFS 谱中可以提取得到归一化的 k 空间振荡函数, 如图 5.29 所示. 比较发现 (0036) 和 (0038) 谱对Fe-Ir界面敏感, 显示出Fe层中不同局域结构的存在. 另外通过傅里叶变换到 R 空间如图 5.30, 可以直接看到界面处Fe原子与非界面处Fe原子的局域结构的差别. 显然, 界面处除了Fe-Fe键还有Fe-Ir键. 最后, 通过拟合得到Fe原子在Ir-Fe界面处生长平面内的第一和第二近邻距离, 以及配位数. 结果表面 DAFS 技术可以选择性地研究超晶格样品界面处的Fe原子局域结构.

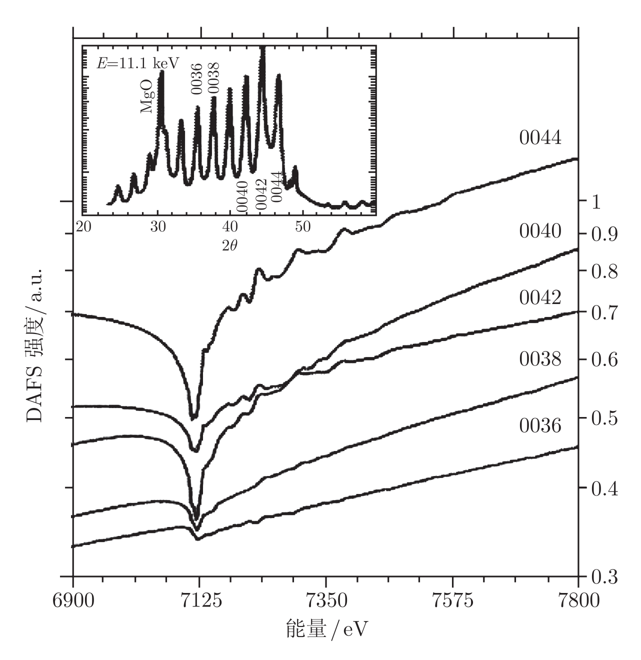


图 5.28 Fe/Ir 超晶格 (0036) 到 (0044) 反射的 Fe-K 边的 DAFS 谱

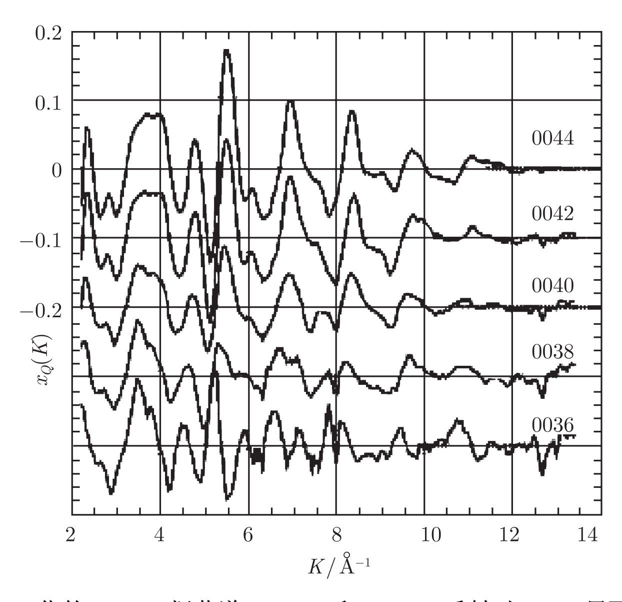


图 5.29 归一化的 DAFS 振荡谱. (0038) 和 (0036) 反射对 Fe-Ir 界面非常敏感

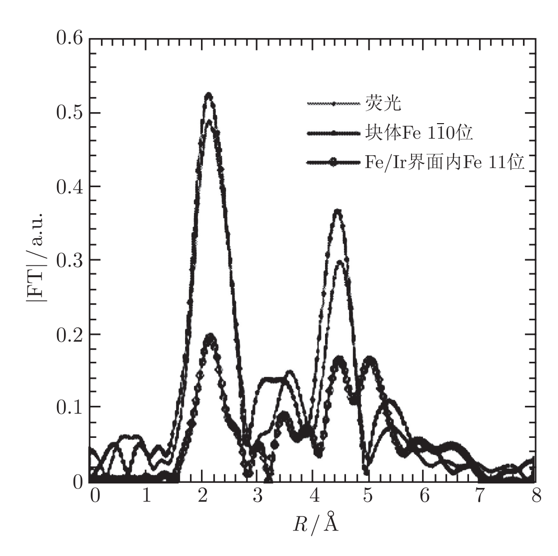


图 5.30　傅里叶变换谱. 分别来自 Fe 的荧光 XAFS, 块体 Fe, 以及样品中富 Ir 的 Fe

麦振洪　吴忠华　潘国强　贾全杰

参 考 文 献

[1] 吴忠华. BSRF-4B9A 光束线初步设计报告. 第五版. 北京同步辐射装置. 内部报告, 2004.

[2] 吴忠华. BSRF-4B9A 光束线升级改造验收测试报告. 北京同步辐射装置. 内部报告, 2007.

[3] von Laue M, Röntgenstrahlinterferenz und Mischkristalle. Ann der Physik, 1918, (56): 497.

[4] Bragg W L. The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays, Proc Roy Soc A, 1913, (89): 248–277.

[5] 马礼敦. 高等结构分析. 第二版. 上海：复旦大学出版社, 2006. 438–495.

[6] Thompson P, et al. J Appl Cryst, 1981, (14): 315–320.

[7] Hastings J B, Thomlinson W, Cox D E. J Appl Cryst, 1984, (17): 85–95.

[8] Hart M, Parrish W. Mater Sci Forum, 1986, (9): 39–46.

[9] Cox D E. Synchrotron Radiation Crystallography. New York: Academic Press, 1992: 186–254.

[10] Parrish W, Hart M, Toyara H. Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XVth Congress of the IUCr. Toulouse, 1990: 19–20.

[11] Toraya H, Hibino H, Ohsumi K, J. Synchrotron Rad, 1996, (3): 75–83.

[12] Rietveld H M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. Acta Cryst, 1967, (22): 151–152.

[13] Rietveld H M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. J Appl Cryst, 1969, (2): 65–71.

[14] Malmors G,Thomas J O. Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer. J Appl Cryst, 1977, (10): 7–11.

[15] Young R A, et al. Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns. J Appl Cryst, 1977(10): 262–269.

[16] Khattak C P, Cox D E. Profile analysis of X-ray powder diffractometer data: structural refinement of $La_{0.75}Sr_{0.25}CrO_3$. J Appl Cryst, 1977, (10): 405–411.

[17] Klug H P, Alexander L E.X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd ed. New York: John wiley and Sons, 1974: 419–504.

[18] David W I F. The probabilistic determination of intensities of completely overlapping reflections in powder diffraction patterns. J Appl Cryst, 1987, (20): 316–319.

[19] Attfield J P, et al. J Nature, 1986, (322): 620–622.

[20] Langford J I, Louër D. High-resolution powder diffraction studies of copper (II) oxide. J Appl Cryst, 1991, (24): 149–155.

[21] Piszora P, et al. Synchrotron X-ray powder diffraction studies on the phase transitions in $LiMn_2O_4$. Journal of Alloys and Compounds, 2004, (362): 231–235.

[22] Taylor J C. Computer programs for standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile. Powder Diffr, 1991, (6): 2–9.

[23] 蒲永平, 吴建鹏. 陕西科技大学学报, 2004, 22(1): 6–9.

[24] Wu M K, et al. Superconductivity at 93K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. Phys Rev Lett, 1987, (58): 908–910.

[25] Hor P H, et al. High-pressure study of the new Y-Ba-Cu-O superconducting compound system. Phys Rev Lett, 1987, (58): 911–912.

[26] 赵忠贤, 等. Ba-Y-Cu 氧化物液氮温区的超导电性. 科学通报, 1987, (32): 412–414.

[27] Willims A, Kwei G H, et al. Joint X-ray and neutron refinement of the structure of superconducting $YBa_2Cu_3O_7$-x: Precision structure, anisotropic thermal parameters, strain, and cation disorder. Phys Rev, 1988, (B37): 7960–7962.

[28] Jorgensen J D, Hinks D G. Defects in oxide superconductors: the key to synthesis and superconductivity. Neutron News, 1990, (1): 24–30; Jorgensen J D, et al. Structural properties of oxygen-deficient $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Phys Rev, 1990, (B41): 1863–1877.

[29] 康立涛, 施国顺, 马礼敦, 等. 高等学校化学学报, 2002, 23(3): 475–477.

[30] Marra W C, et al. X-ray total external reflection Bragg diffraction: a structural study of the GaAs-Al interface. J Appl Phys, 1979, (50): 6927.

[31] Afanasev A M, et al. X-ray diffraction under specular reflection conditions. Ideal crystals. Acta Crystallogr Sec A, 1983, (39): 207.

[32] Cowan P L. Diffraction of evanescent X-rays: results from a dynamical theory. Phys Rev B, 1985, (32): 5437

[33] Stepanov A, et al. A matrix approach to grazing-incidence X-ray diffraction in multilayers. Z Phys B, 1995, (96): 341.

[34] Vineyard G H. Grazing-incidence diffraction and the distorted-wave approximation for the study of surfaces. Phys Rev B, 1982, (26): 4146.

[35] Dietrich S, et al. Critical surface scattering of X-rays and neutrons at grazing angles. Phys Rev Lett, 1983, (51): 1469.

[36] Baumbach G T, et al. Grazing-incidence diffraction from multilayers. Phys Rev B, 1995, (51): 16848.

[37] 姜晓明. 掠入射 X 射线衍射和散射实验技术及其应用. 物理, 1996, 25(10): 623.

[38] Dosch H, et al. Evanescent absorption in kinematic surface Bragg diffraction. Phys Rev B, 1987, (35): 2137.

[39] 麦振洪等. 薄膜结构 X 射线表征. 北京：科学出版社, 2007.

[40] Dosch H, et al. Depth-controlled grazing-incidence diffraction of synchrotron X radiation. Phys Rev Lett, 1986, (56): 1144.

[41] 姜晓明, 等. 同步辐射 X 射线掠入射衍射实验技术及其应用. 高能物理与核物理, 2000, 24(12): 1185.

[42] Jiang Z M, et al. Lattice strains and composition of self-organized Ge dots grown on Si(001). Appl Phys Lett, 2000, (76): 3397.

[43] Bing Yuan, et al. Self-assembly of highly oriented lamellar nanoparticle-phospholipid nanocomposites on solid surface. J Am Chem Soc, 2007, (129): 11332.

[44] Cauchois Y. Distribution spectrale obvservée dans une région d'absorption propre de divers cristaux. C R Acad Sci, 1956, 242: 100 ; Cauchois Y, Bonnelle C. Distribution spectrale observée dans une région d'absorption propre du quartz. Ibid, 1956, 242: 1596.

[45] Arcon I, Kodre A, Glavic D, et al. Extended fine structure of Bragg reflectivity of copper sulphate in the vicinity of copper K-edge. J de Physique C (Paris) 1987, 9: 1105.

[46] Stragier H, Cross J O, Rehr J J, et al. Diffraction anomalous fine structure: a new X-ray structural technique. Phys Rev Lett, 1992, 69: 3064.

[47] Brown G, Moncton D E. Handbook on Synchrotron Radiation. Amsterdam: Elsevier, 1991.

[48] Newton R G. Scattering Theory of Waves and Particles. 2nd ed. New York: Springer, 1982.

[49] Bouldin C E, Woicik J C, Stragier H, et al. Diffraction anomalous fine structure: XAFS with virtual photoelectrons. Jpn J Appl Phys, 1993, 32-2: 198.

[50] Pickering I J, Sansone M, Marsch J, et al. Diffraction anomalous fine structure: a new technique for probing local atomic environment. J Am Chem Soc, 1993, 115: 6302.

[51] Will G, Masciocchi N, Parrish W, et al. Refinement of simple crystal structures from synchrotron radiation powder diffraction data. J Appl Crystallography, 1987, 20: 394.

[52] Pickering I J, Sansone M, Marsch J, et al. Site-specific X-ray absorption spectroscopy using DIFFRAXAFS. Jpn J Appl Phys, 1993, 32-2: 206.

[53] 吴忠华, 王德武, 蒋海音, 等. 衍射异常精细结构 (DAFS) 谱及其应用. 物理学进展, 1997, 17: 250.

[54] Sorensen L B, Cross J O, Newville M, et al. Diffraction anomalous fine structure: unifying X-ray diffraction and X-ray absorption with DAFS. *In*: Materlik G, Sparks C J, Fischer K. Resonant Anomalous X-Ray Scattering: Theory and Applications. Science B V: Elsevier, 1994: 389-420.

[55] Hodeau J L, Renevier H. Anomalous scattering and diffraction anomalous fine structure. *In*: Hippert F, et al. Neutron and X-ray Spectroscopy, Netherlands: Springer, 2006: 239–269.

[56] Cross J O. Analysis of diffraction anomalous fine structure. Ph.D. thesis. University of Washington, 1996.

[57] Frenkel A I, Cross J O, Fanning D M, et al. DAFS analysis of magnetite. J Synchrotron Rad, 1999, 6: 332.

[58] Frenkel A I, Kolobov A V, Robinson I K, et al. Direct separation of short range order in intermixed nanocrystalline and amorphous phases. Phys Rev Lett, 2002, 89: 285503.

[59] Renevier H, Hodeau J L, Wolfers P, et al. Selective study of Fe atoms at the interfaces of an Fe/Ir(100) superlattice by means of diffraction anomalous fine structure. Phys Rev Lett, 1997, 78: 2775.

第6章　同步辐射 X 射线反射、散射

随着对薄膜材料研究的深入及其制备工艺的发展, 科学工作者们逐渐认识到薄膜的表面及界面状态在薄膜材料占据非常重要的地位, 在薄膜的结构分析方法中, X 射线分析方法是一种极为重要的方法. X 射线检测不仅能够提供材料的原子尺度的结构信息, 而且, 还具有非破坏检测, 大面积上的平均, 对结构和缺陷的灵敏, 对成分、组成、结构和缺陷等参量单一对应性和可定量测量, 制样简单且可代表实际使用材料的真实情况等优点, 这是其他检测方法不具备的.

多层膜界面结构复杂, 既可能存在几何起伏, 又可能存在成分互扩散. 应用 X 射线反射和漫散射技术可以得到多层膜表面和界面的结构信息. 本章扼要地介绍 X 射线反射和散射实验方法和理论分析以及相关的应用实例, 以供读者参考.

在讨论 X 射线镜面反射和漫散射时, 实际上是将 X 射线看作普通的电磁波. 在 X 射线反射和漫散射实验中散射角一般很小, X 射线分辨不出晶格结构, 可以将介质看作是均匀连续的, 用折射率表示该介质的材料参数. 在两种介质的界面上折射率突变, 电磁波在界面反射和折射. 反射波矢量与界面的夹角等于入射波矢量与界面的夹角, 所以称为镜面反射. 但如果界面是粗糙的, 在非镜面方向就会有漫散射. 当 X 射线入射角与出射角不相等时, X 射线散射矢量 (定义为 X 射线反射波矢量与 X 射线入射波矢量的差) 就会有平行于表面方向的分量, 这一分量能够提供界面起伏在平行于表面方向的信息. 这正是 X 射线散射测量界面粗糙与关联的原理. X 射线反射和散射可以用宏观 (电动力学) 理论来处理.

非弹性 X 射线散射, 即入射 X 射线与散射 X 射线之间不仅有动量的改变, 而且也有能量的交换. 1923 年康普顿、德拜等发现非弹性 X 射线散射, 并给予了正确的解释. 1928 年都蒙 (Du Mond) 在 Be 样品上进行康普顿线型的测量工作, 发现其与经典的麦克斯韦–玻尔兹曼分布规律不同, 从实验上证实了新的费米统计规律. 随后, 都蒙及其合作者进行了系统的工作, 开创了多电子体系量子理论. 非弹性 X 射线散射是提供对多电子体系的基态、激发态研究的一个非常重要的工具. 目前, 受实验条件的限制, 我国开展非弹性 X 射线散射实验还不多, 本章只作原理性介绍, 理论叙述尽量简化, 有兴趣的读者有参考有关的专著.

6.1 实验装置

6.1.1 光束线的配置

X 射线反射可以用来测量薄膜厚度、多层膜间距、表面和界面的粗糙度, 以及沿样品深度方向的电子密度分布; 薄膜 / 多层膜的低角度漫散射可以表征粗糙表面 / 界面的统计相关性; 晶体以及晶体外延膜的弹性漫散射则可以用来表征各种缺陷的性质. 在同步辐射上开展此类实验, 对光束线的要求一般从如下角度考虑:

(1) 入射 X 射线能量选择. 在角度色散实验配置下, 需要利用单色的入射 X 射线. 此时, 散射矢量 $\boldsymbol{Q}$ 的取值范围取决于入射 X 射线的波长以及散射角度, 在散射角度受限的情况下, 减小入射 X 射线的波长 (增加 X 射线的能量) 将扩展散射矢量 $\boldsymbol{Q}$ 的范围; 同时, 考虑到材料原子对 X 射线的散射因子、吸收因子以及待测量结构在样品中的深度等因素的影响, 需要根据实际样品的要求选择合适的入射 X 射线能量, 同步辐射能量连续可调的特点为此类研究提供了保证. 目前同步辐射装置上用于开展反射、漫散射实验的硬 X 射线的波长一般为 0.25~2.5Å.

(2) 入射 X 射线强度及束线的噪声水平. 大体来说, 在约化散射矢量 $\boldsymbol{q}(\boldsymbol{q}=\boldsymbol{Q}-\boldsymbol{H}$, 其中 $\boldsymbol{Q}$ 为散射矢量, $\boldsymbol{H}$ 为倒格矢) 较大的区域, X 射线的散射强度随约化散射矢量的变化渐近符合四次方反比变化规律[1], 此时散射 X 射线强度将随着 $\boldsymbol{q}$ 值的增加很快下降; 另外, 对于较低缺陷浓度的晶体及外延薄膜, 由缺陷引起的漫散射信号本身就很弱. 因此, 进行反射、漫散射实验, 要求较高的入射 X 射线强度和较低的噪声水平. 同步辐射装置上可开展此类实验光束线所能提供的 X 射线光子一般大于 10^9 光子数/(s·mm^2). 而液体表面或极薄表面层的实验, 要求更高的入射 X 射线强度, 以便有效的抑制噪声.

(3) 单色 X 射线的能带宽度及光束的发散角. 在讨论实验数据的精度时, 入射单能量 X 射线的带宽以及入射 X 射线束的发散角均是影响实验分辨率的因素. 同步辐射光源具有很好的方向性, 总的来说反射、漫散射实验所要求的发散角限制比较容易满足, 而利用锗、硅单晶制成的单色器与光束线准直器结合, 在硬 X 射线波段内可以很容易实现 $10^{-4}(\Delta E/E)$ 的能量分辨率, 这对一般的反射散射实验已经足够.

(4) 入射 X 射线束的尺寸. 受到样品尺寸的限制, 尤其是在掠入射条件下, 为减小散射噪声的影响, 一般来说, 要求入射光斑尽量小, 结合 (2) 中提到对于 X 射线强度的要求, 也就是需要提高入射 X 射线的通量密度, 因此, 开展反射、散射实验的同步辐射光束线均能提供聚焦光束.

同步辐射光束线是利用准直镜、聚焦镜、单色器、狭缝等光学元件来实现 X 射

线光束的变换及传输. 通常情况下, 为实现不同能量单色 X 射线的选择, 并方便实验设备的调整, 需要用到双晶单色器. 故此, 常见的可开展反射、漫散射实验的光束线的光学元件配置为: 准直镜位于束线的上游, 下接双晶单色器 (其第二晶体可以兼具水平聚焦功能), 双晶单色器后面为柱面镜或超环面镜. 为限制样品及各个光学元件的接收角, 可根据需要在各个光学元件的前后相应的位置放置狭缝. 采用此类光路布置的束线 —— 如欧洲同步辐射装置上的 ID01 束线 (图 6.1), 上海光源的 BL14B1 衍射散射束线 (图 6.2), 北京同步辐射装置上的 4B9A 束线 (图 6.3). 当然, 根据不同的设计要求, 上述这几种束线元件的布置可以进行适当的改变, 比如合肥同步辐射装置 X 射线衍射与散射束线 (图 6.4), 从 Wiggler 光源引出的 X 射线先经过前置环面镜的聚焦, 然后再经过双晶单色器单色化, 之后直接照射到样品上. 而北京同步辐射装置的 1W1A 则是利用单块弯晶单色器实现单色化和水平聚焦, 之后再经过柱面镜实现竖直方向的聚焦 (图 6.5).

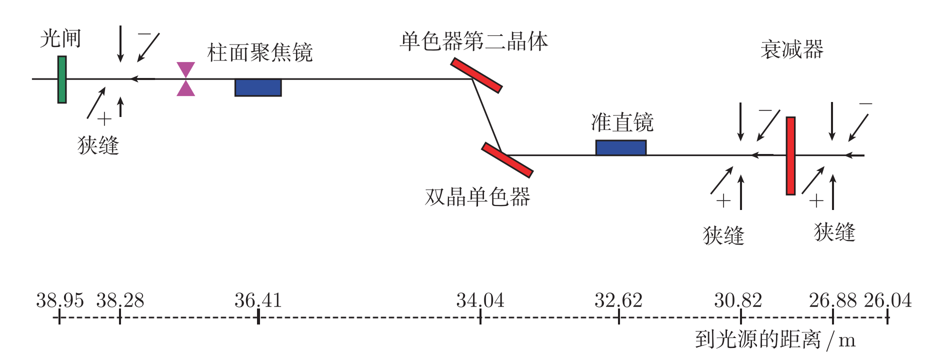
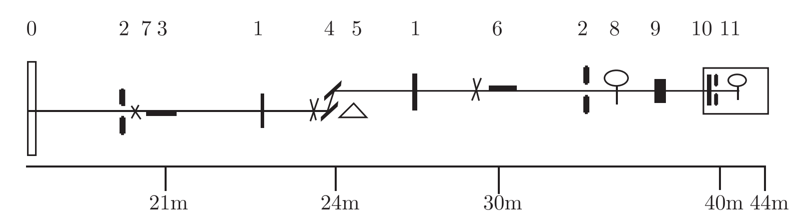


图 6.1 欧洲同步辐射装置 (ESRF) ID01 束线的光路原理示意图[2]

双晶单色器实现 X 射线的单色化, 且其第二晶体具有水平聚焦功能



0. 水泥墙; 1. 铍窗; 2. 狭缝; 3. 预准直镜; 4. Sagittal聚焦双晶单色器; 5. γ 挡光器;
6. 垂直聚焦镜; 7. XBPM; 8. 荧光靶; 9. 光子光闸; 10. 镀铝膜铍窗; 11. Hutch

图 6.2 上海光源 (SSRF) 的 BL14B1 衍射散射束线的光路原理示意图[3]

其束线结构与 ESRF 的 ID01 束线基本相同

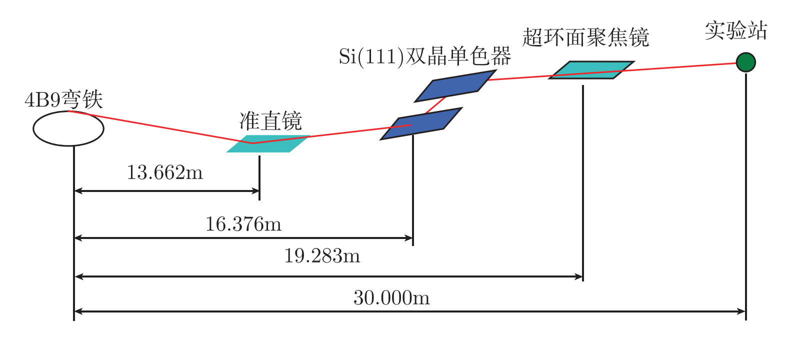
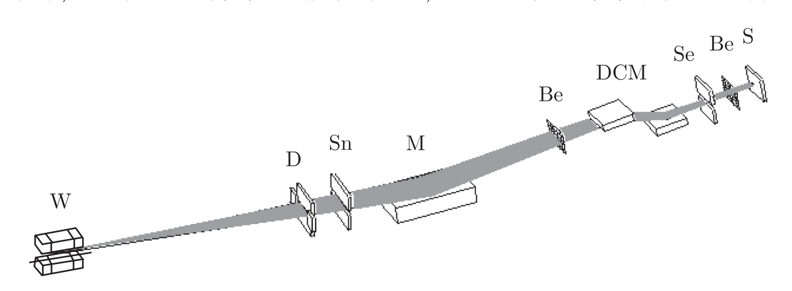


图 6.3 北京同步辐射装置 (BSRF)4B9A 束线的光学元件布置示意图

其中, 双晶单色器用来实现 X 射线的单色化, Toroidal 镜用于实现水平和竖直聚焦



W. 扭摆磁铁; D. 双向可调光阑; Sn. 入射狭缝; M. 环面聚焦镜;
Be. 铍窗; DCM. 双晶单色仪; Se. 出射狭缝; S. 样品

图 6.4 合肥同步辐射装置 X 射线衍射与散射束线的光学元件布置示意图[4]

主要光学元件为环面聚焦镜 (进行水平和竖直聚焦) 和双晶单色器 (实现 X 射线的单色化)

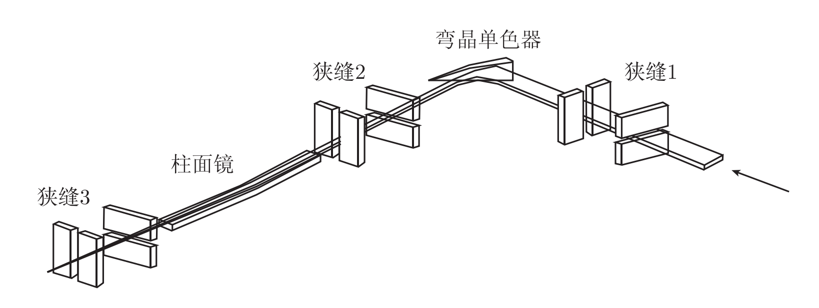


图 6.5 北京同步辐射装置的 1W1A 束线的光学元件布置

主要光学元件是弯晶单色器 (实现 X 射线的单色化和水平聚焦) 和压弯柱面镜 (实现水平聚焦)

6.1.2 实验站设备

一般情况下, 利用角度色散模式来实现 X 射线反射、漫散射实验的装置配置如图 6.6 所示[5].

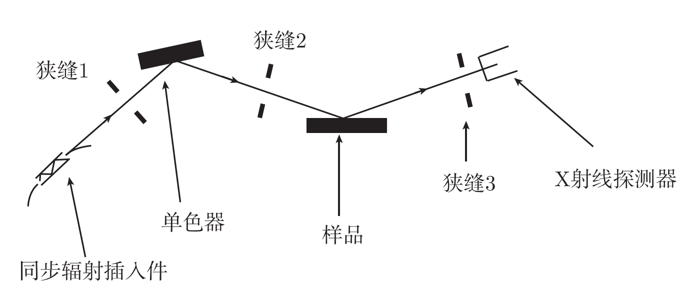


图 6.6 X 射线反射和漫散射实验装置示意图

图 6.6 的 X 射线光源为同步辐射储存环上的弯铁、扭摆器或波荡器; 从狭缝 1 到狭缝 2 之间的部分属同步辐射的前端区和光束线, 用来 "裁剪"、优化, 并传输 X 射线光束; 狭缝 2(一般是由双狭缝系统构成) 靠近样品, 用来调整入射到样品上光斑的尺寸以及降低实验的背底噪声; 样品到 X 射线探测器部分包括样品调整机构, 出射 X 射线束准直系统以及探测器系统, 用于获取倒易空间中样品的特定区域的 X 射线散射强度, 这一部分均安装在 X 射线衍射 (反射) 仪上.

同步辐射装置 X 射线衍射站用于固体样品实验的衍射仪有四圆衍射仪、五圆衍射仪、六圆衍射仪、七圆衍射仪及八圆衍射仪等. 四圆衍射仪 (图 6.7) 由三个样品圆 (Φ 圆、χ 圆、θ圆) 和一个探测器圆 (2θ 圆) 组成, 三个样品圆可以进行样品的各种姿态的调整, 探测器圆上安装有探测器 —— 可以是零维点式探测器、一维位置灵敏探测器或二维面探测器, 对于高分辨率的实验还需要采用分析晶体与探测器的配合, 利用四圆衍射仪能够实现 X 射线的反射、共面衍射/漫散射、ω-mapping 和 L-mapping 的测量. 其他更多圆的衍射仪是在四圆衍射仪基础上进行功能扩展而成的. 其次, 结合研究对象的特点, 要求可以在衍射仪上安装样品环境室 (如低温样品室、变温样品室、电场环境、磁场环境等), 对于原位生长过程的研究, 则需要将样品生长室与衍射仪有机地整合为一体.

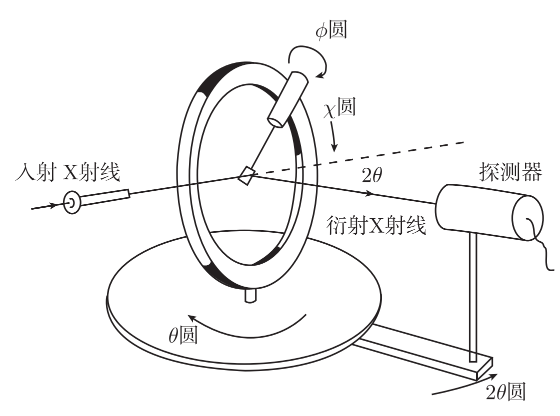


图 6.7 四圆衍射仪示意图

对于液态样品的反射、散射实验, 由于重力的影响以及液体表面和界面具有的流动性特点, 通常情况下需要保持样品的水平放置, 因此开展这类实验时一般要求入射 X 射线束和出射 X 射线束能够分别围绕样品进行扫描, 并且保持入射面和散射面在竖直面内. 在同步辐射装置上, 为了改变入射 X 射线与液体水平表面的角度, 一般利用转动晶体 (或多层膜) 改变衍射 X 射线方向的办法来获得相对水平面方向改变的 X 射线[6], 其原理如图 6.8 所示.

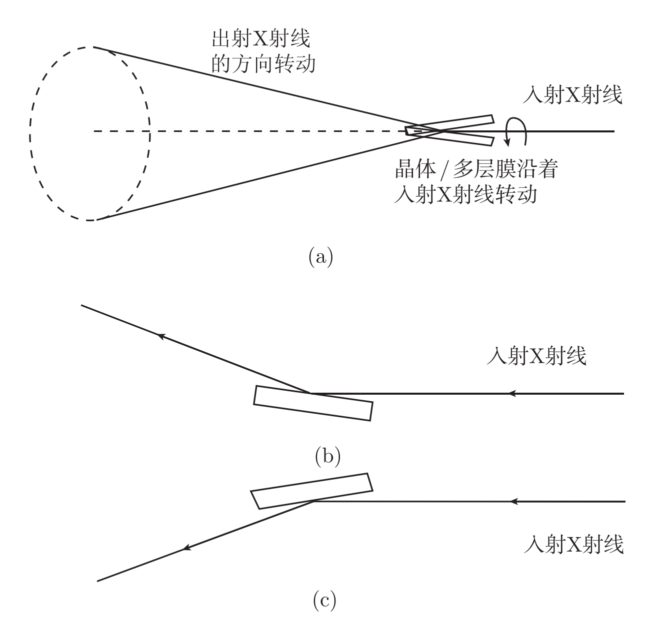


图 6.8　利用晶体 (或多层膜) 改变 X 射线相对于样品水平表面入射角度的示意图

当晶体 (或多层膜) 绕入射 X 射线方向转动时, 出射的 X 射线方向也随晶体的转动而改变其相对水平面的方向

(a) 表示转动晶体沿入射 X 射线方向转动时衍射光束方向的变化; (b) 和 (c) 分别表示转动晶体衍射面朝上和朝下时, 衍射光束分别向上和向下偏转

6.2　X 射线反射

6.1 节已介绍了 X 射线反射技术是采用低角度 (一般 $2\theta < 10^\circ$) 的 $\theta \sim 2\theta$ 扫描方式. 在倒易空间中表示为 $q_x=0$, 沿 q_z 方向扫描, 由于入射角与出射角相等, 且入射角度很小, 因此, 有作者把该技术称为 “小角衍射技术”, X 射线反射得到的信息来自于多层膜周期厚度的衍射.

6.2.1　X 射线反射理论概述

Parratt[7] 最早给出了多层膜反射率的迭代计算方法. 后来 Nevot 和 Croce[8]

以及 Vidal 和 Vincent[9] 分别推导了非理想界面的反射率矩阵计算方法. 作者已在“薄膜结构 X 射线表征”[10] 一书中介绍了矩阵法计算多层膜反射率的基本理论, 本节主要引用该书第 10 章相关的内容.

X 射线在界面处发生反射是由于界面两边介质对 X 射线的折射率不同. 介质对 X 射线的折射率可表示为[11]

$$n = 1 - r_{\mathrm{e}}\lambda^2\rho\left(f_0 + f' + \mathrm{i}f''\right)/2\pi \tag{6.1}$$

式中, r_{e} 为电子半径, $r_{\mathrm{e}} = \dfrac{\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0 mc^2} = 2.814\times10^{-5}\text{Å}$; λ 为 X 射线波长; ρ 为原子密度; f_0 为汤姆孙散射振幅; f' 和 f'' 分别为原子异常散射因子的实部和虚部. 当 θ 很小时, $f_0\approx Z$, Z 为元素的原子序数. 很显然, ρZ 为材料的电子数密度.

当一束线偏振光波 $\boldsymbol{E}_{\mathrm{i}}(r) = \boldsymbol{E}_{\mathrm{i}}\exp(2\pi\mathrm{i}\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}\cdot\boldsymbol{r})$ 从折射率为 n_1 的媒质进入折射率为 n_2 的媒质时 (图 6.9), 将在界面上反射和透射. 反射系数 R 和透射系数 T 由菲涅耳公式给出[12]. 对σ偏振

$$R_{\perp} = \frac{q_{\mathrm{i}} - q_{\mathrm{t}}}{q_{\mathrm{i}} + q_{\mathrm{t}}} \tag{6.2a}$$

$$T_{\perp} = \frac{2q_{\mathrm{i}}}{q_{\mathrm{i}} + q_{\mathrm{t}}} \tag{6.2b}$$

对 π 偏振

$$R_{//} = \frac{n_2^2 q_{\mathrm{i}} - n_1^2 q_{\mathrm{t}}}{n_2^2 q_{\mathrm{i}} + n_1^2 q_{\mathrm{t}}} \tag{6.3a}$$

$$T_{//} = \frac{2n_1 n_2 q_{\mathrm{i}}}{n_2^2 q_{\mathrm{i}} + n_1^2 q_{\mathrm{t}}} \tag{6.3b}$$

式中, q_{i} 和 q_{t} 分别为波矢 $\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}$ 和 $\boldsymbol{k}_{\mathrm{t}}$ 的 z 分量. 由于在小角度范围内电磁波的 σ 偏振与 π 偏振的计算结果差别很小, 本节仅讨论 σ 偏振.

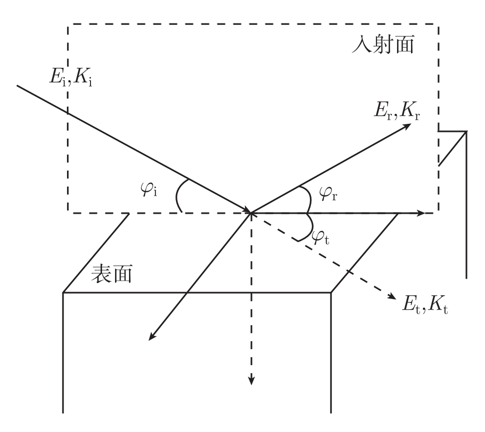


图 6.9　X 射线在界面的反射和折射示意图

在媒质 2 中折射波波矢的 z 分量为

$$q_{\mathrm{t}}^2=\left[\frac{n_2^2}{n_1^2}-\cos\varphi_{\mathrm{i}}^2\right]k_{\mathrm{i}}^2 \tag{6.4}$$

如果 $n_1>n_2$, 且 $\cos\varphi_{\mathrm{i}}>\cos\theta_{\mathrm{c}}=(n_2/n_1)^2$, 电磁波在界面会发生全反射. θ_{c} 定义为临界角. 对 X 射线而言, 材料的折射率小于 1, 当入射角小于 θ_{c} 会发生全外反射. 图 6.10 是 GaAs 基片的 X 射线反射率 $|R|^2$ 和透射率 $|T|^2$ 随 X 射线入射角 φ_{i} 变化的情形, 计算时没有考虑吸收. 可以看到, 当 $\varphi_{\mathrm{i}}<\theta_{\mathrm{c}}$ 时, 入射 X 射线被完全反射了. 有趣的是, 由于入射波、折射波和透射波的相互耦合, 透射系数 $|T|^2$ 在临界角处被增强了. 这正是在后面要讨论的漫散射曲线中 Yoneda 峰[13] 的由来.

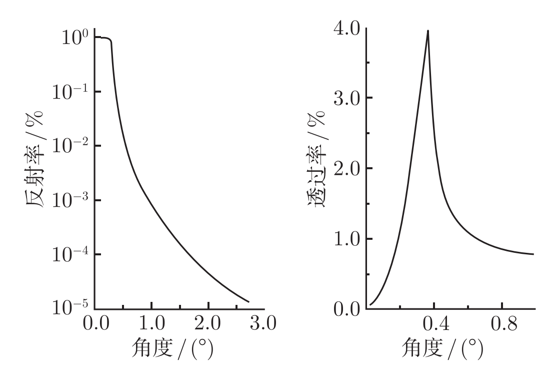


图 6.10 X 射线在 GaAs 表面的反射和透过率. 计算时波长选为 0.154 nm

如果界面是粗糙的, 如图 6.11 所示, 反射系数和透射系数要进行修正, 分别是 $R_\sigma=R\cdot\mathrm{e}^{-q_{\mathrm{i}}q_{\mathrm{t}}\sigma^2}$ 和 $T_\sigma=T\cdot\mathrm{e}^{(q_{\mathrm{t}}-q_{\mathrm{i}})\sigma^2/4}$, 其中 σ^2 是界面的均方根粗糙度.

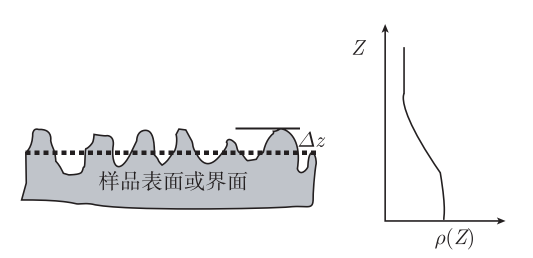


图 6.11 样品表面或界面粗糙模型以及电子密度的变化示意图

图中虚线为平均界面

对于多层膜系统, 要考虑界面的多次反射. 如图 6.12 所示, 记表面位置为 $z_1=0$, 第 j 个界面的位置为 z_j. 每一层的厚度为 $d_j=z_j-z_{j-1}$, 折射率为 n_j, 上下界面的粗糙度为σ_{j-1} 和σ_j. 根据式 (6.2), 第 i 个界面的反射系数和透射系数分别为

$$r_{i,i+1}=\frac{q_i-q_{i+1}}{q_i+q_{i+1}}\mathrm{e}^{-q_iq_{i+1}\sigma^2},\quad t_{i,i+1}=\frac{2q_i}{q_i+q_{i+1}}\mathrm{e}^{(q_{i+1}-q_i)\sigma^2/4} \tag{6.5a}$$

$$r_{i+1,i} = \frac{q_{i+1} - q_i}{q_{i+1} + q_i} \mathrm{e}^{-q_i q_{i+1} \sigma^2}, \quad t_{i+1,i} = \frac{2q_{i+1}}{q_{i+1} + q_i} \mathrm{e}^{(q_i - q_{i+1})\sigma^2/4} \tag{6.5b}$$

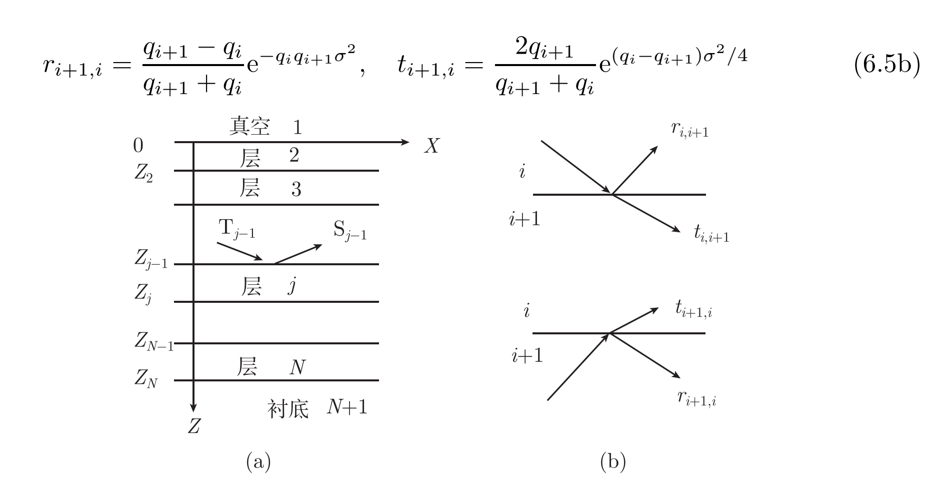


图 6.12 多层膜中的 X 射线电磁波的反射及透射示意图

(a) 公式推导中使用的坐标系; (b) 单界面的透射和反射系数

它们分别代表由上层到下层的反射和透射以及由下层到上层的反射和透射, 如图 6.12(b) 所示. 请注意, 这里已经引入了界面粗糙效应. 记入相位延迟 $\phi_{i+1} = q_{i+1}d_{i+1}$, 第 i 个界面处的 X 射线入射振幅 T_i 和 X 射线反射振幅 S_i 由达尔文 (Darwin) 迭代关系式确定[11,14]

$$S_i = r_{i,i+1}T_i + t_{i+1,i}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\Phi_{i+1}}S_{i+1} \tag{6.6a}$$

$$T_{i+1} = t_{i,i+1}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\Phi_{i+1}}T_i + r_{i+1,i}\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\Phi_{i+1}}S_{i+1} \tag{6.6b}$$

记第 i 个界面的反射系数为 $R_i = S_i/T_i$, 有

$$S_i = r_{i,i+1}T_i + t_{i+1,i}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Phi_{i+1}}R_{i+1}T_{i+1} \tag{6.7a}$$

$$T_{i+1} = t_{i,i+1}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Phi_{i+1}}T_i/(1 - r_{i+1,i}\mathrm{e}^{-2\mathrm{i}\Phi_{i+1}}R_{i+1}) \tag{6.7b}$$

将式 (6.7b) 代入式 (6.7a) 得

$$R_i = \frac{r_{i,i+1} - r_{i,i+1}r_{i+1,i}\mathrm{e}^{-2\mathrm{i}\Phi_{i+1}}R_{i+1} + t_{i+1,i}t_{i,i+1}\mathrm{e}^{-2\mathrm{i}\Phi_{i+1}}R_{i+1}}{1 - r_{i+1,i}\mathrm{e}^{-2\mathrm{i}\Phi_{i+1}}R_{i+1}} \tag{6.8}$$

在计算迭代关系式 (6.8) 时, 一般假设衬底为半无限大介质, 即 R_{N+2}=0. 很显然, $R = |R_\mathrm{o}|^2$ 就是多层膜的反射率. 根据以上各关系式, 利用计算机模拟, 可以得到薄膜结构各层的厚度和电子密度、表面和界面的均方根粗糙度.

6.2.2 实验方法

6.1 节介绍了同步辐射 X 射线反射实验装置, 文献 [5] 对 X 射线衍射实验的分辨率作了详细的分析, 指出实验仪器对谱线的展宽, 主要考虑入射到样品的入射光

能量分辨、角度分辨以及出射光的角度分辨率. 从光源到样品间的装置 (如单色晶体和狭缝) 决定入射光的能量和角度分辨率; 而从样品到 X 射线探测器之间的装置决定出射光的角度分辨率. 在固体表面或多层膜界面的反射/散射实验中, 由于不存在像晶格衍射实验中尖锐的衍射峰或精细结构, 所以一般情况下对出射光的角度分辨率可以适当放宽一些.

在同步辐射 X 射线反射和漫散射实验中, 入射 X 射线采用双晶单色器来保证入射 X 射线的能量分辨率和角度分辨率. 图 6.5 中狭缝 1 和 2 主要是为了用来降低实验的背底噪声, 因为在反射矢量较高或者散射实验中, 反射或散射的信号较弱, 降低背底信号以提高信噪比非常重要. 另外, 在入射角度很小的情况下, 由于直射光存在一定的角度分布, 散射背底比较高, 尽量使用较小的狭缝 1、2 和 3 有利于降低直射 X 射线导致的散射背底.

X 射线反射实验采用 X 射线入射角等于出射角, 即 $\alpha=\beta$(图 6.13), 低角度 (一般 $2\theta<10°$) 的 $\theta\sim 2\theta$ 扫描方式. 这时, X 射线反射矢量垂直于样品表面, 在倒易空间中表示为 q_x=0, 沿 q_z 方向扫描 (图 6.13). 在反射矢量很小的情况下, $q\cdot d\ll 1$(d 为晶体的晶格常数), 这时 X 射线反射技术无法分辨晶体材料中的晶格. 换句话说, 晶体可以被认为是连续介质. 材料的 X 射线折射系数由式 (6.1) 表示, 当入射角和出射角都很小的时候, f_j^0 等于元素的原子序数. 在硬 X 射线能量远离原子吸收边的情况下, 异常散射因子可以忽略. 这时, 材料的 X 射线折射系数可以表示为 $n=1-\dfrac{\lambda^2}{2\pi}r_{\mathrm{e}}\sum\limits_j\rho_j\cdot e_j$, 其中 ρ 和 e 分别是原子密度和原子的电子数. 可见, 材料的折射系数与材料的电子密度有关. 因此, X 射线反射实验能够测量材料电子密度在垂直方向的分布.

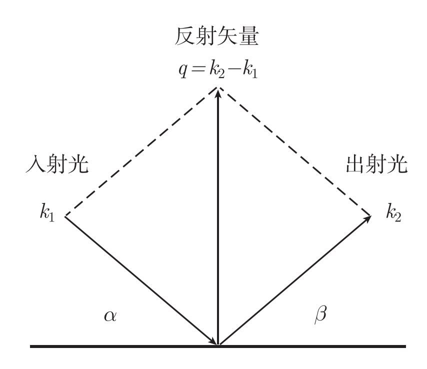


图 6.13 X 射线反射实验波矢示意图

6.2.3 实验曲线分析和理论拟合应用实例

第 5 章介绍了应用 X 射线高角衍射表征晶体 (包括微晶和纳米晶) 的晶格结构. 但是, 对于薄膜结构完美性表征还需要另一类重要参数, 即表面和界面粗糙度、界面过渡层以及相关特性等的表征. X 射线镜面反射和漫散射技术对薄膜结构完美性表征已经得到了广泛的应用. 必须强调的是, 和任何 X 射线结构分析一样, 由于测量的是 X 射线散射强度, X 射线的相位信息被丢失, 只能通过建立合理的模型来模拟所得到的实验数据. 大多数情况下好几个模型都可能和 X 射线实验结果吻合, 只能根据所收集到的关于该样品的其他结构信息加以取舍. X 射线镜面反射

和漫散射技术的优点是不需要薄膜有很好的晶体结构, 对非晶薄膜也适用. 在讨论中将发现 X 射线漫散射能给出更细致的界面信息, 但 X 射线漫散射信号的分析必须以特定的统计模型为基础. 在阅读文献时经常发现, 有些作者随意套用别人的模型, 得到一些似是而非的结果, 这一点要引起注意.

另外, 还要指出, X 射线高角衍射、镜面反射和漫散射技术在实际研究中往往被同时用来表征界面结构.

1. 无机薄膜表面、界面

$BaTiO_3$ 是典型的钙钛矿型铁电材料, 在集成电容器、传感器以及高密度记忆元件有广泛的应用. 随着微电子器件日益小型化, 铁电元件的尺度越来越小. 人们在研究铁电薄膜的介电性质时发现, 当薄膜厚度减小时其介电常数下降. 例如, 当铁电动态随机存取存储器常常选用的铁电材料 BST 薄膜的厚度降低到器件要求的几十纳米厚时, 它的介电常数也降低到 100 左右, 远远低于其块材的 5000, 这种现象被认为在电极和铁电体界面上存在 "死层效应"(dead-layer effect)[15]. Mai 等应用多种手段研究 BTO 界面[16,17]. 薄膜样品是用激光 MBE 制备, 在 (100) $SrTiO_3$ 单晶衬底生长 $BaTiO_3$ 薄膜, 其名义厚度为 3000Å, 经活性氧下原位退火 20min 以消除氧缺陷后, 卢瑟福背散射谱表明, Ba:Ti:O 的比例为 1:1:3. 图 6.14 为样品的 X 射线高角衍射 $\omega/2\theta$ 曲线, 图中只观察到 STO 和 BTO 的 $(00l)$ 衍射峰, 表明 BTO 薄膜与衬底的取向性很好. 为了获得薄膜的更多信息, 他们做了掠入射衍射实验, 其结果示于图 6.14 中插图. 从而, 可计算得到薄膜的晶格参数 $a = 3.96$Å和 $c= 4.08$Å, 非常接近体材料的四方结构 BTO($a= 3.99$Å和 $c= 4.04$Å), 可以认为, BTO 薄膜为带有微小畸变的四方结构. 图 6.15 是薄膜样品反射率曲线, 在空气中测量, 为了排除 BTO 薄膜表面吸附的水分子, 实验温度为 115°C. 由于膜很厚, 故观察不到反射

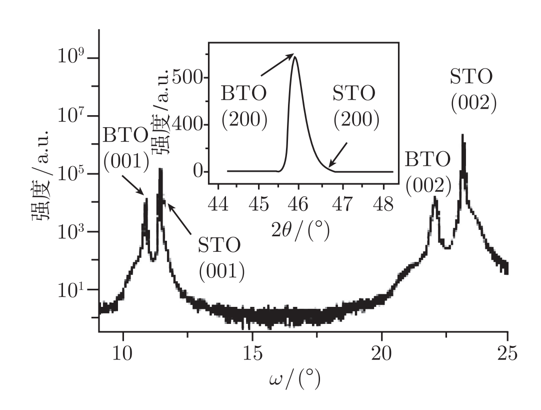


图 6.14 BTO 薄膜高角衍射曲线. 插图为 (200) 掠入射衍射曲线, 入射角为 0.3°

峰和 Kiessing 干涉峰. 图中虚线为只有一层 BTO 膜的理论模拟曲线, 实线为二层模型, 即在 BTO 薄膜上面还有一表面层, 可以看出, 一层模拟曲线与实验曲线偏离较大, 而二层模型符合很好. 从模拟参数得到, BTO 层的电子密度为 1.50 电子数/Å^3, 非常接近 BTO 体材料的电子密度: 1.56 电子数/Å^3. 表面层的厚度为 15Å, 电子密度为梯度变化, 其值为 1.31~1.40 电子数/Å^3. 电子密度深度分布示于图 6.16. 为了查明表面层的性质, 他们做了角分辨 X 射线光电子谱, 结果表明, 低电子密度层是由于表面晶格弛豫导致 Ba 原子表面蕊能级移动, 其厚度为 11Å.

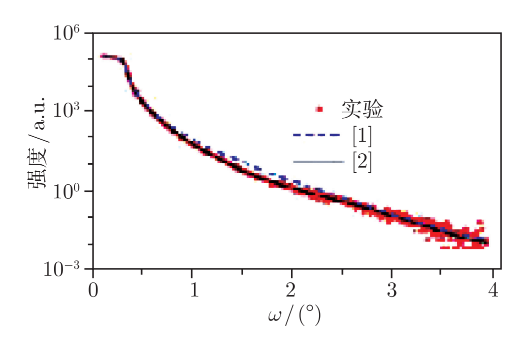


图 6.15　BTO 薄膜 X 射线反射率曲线

图中圆点为实验点, 虚线为一层模型拟合曲线, 实线为两层模型拟合曲线

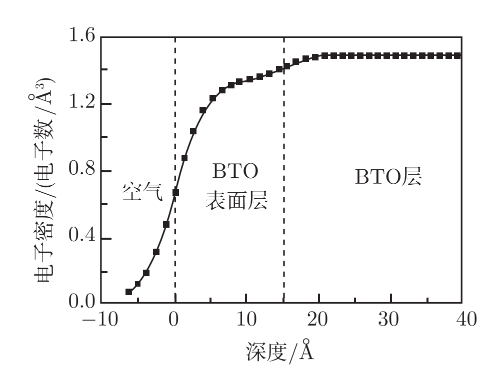


图 6.16　从理论模拟参数导出的样品电子密度随深度分布

Mai 等还研究了温度对 $BaTiO_3$ 薄膜表面结构影响[18]. 图 6.17 为样品随温度变化的 X 射线反射曲线和理论模拟, 由于薄膜的名义厚度为 3000Å, 故观察不到反射峰和 Kiessing 干涉峰. 为了更好地显示反射曲线的细节, 采用 Rq_z-q_z 坐标, 其中 $q_z = 4\pi\sin\omega/\lambda$. 图 6.18 为从反射曲线理论拟合参数导出的电子密度随深度的变化. 分析表明, 样品表面由于晶格弛豫导致厚度约 15Å的低电子密度层, 其上约 5Å的水吸附层. 当加热到 70°C 时, 水层蒸发, 大约 135°C 时, BTO 薄膜发生铁电相变

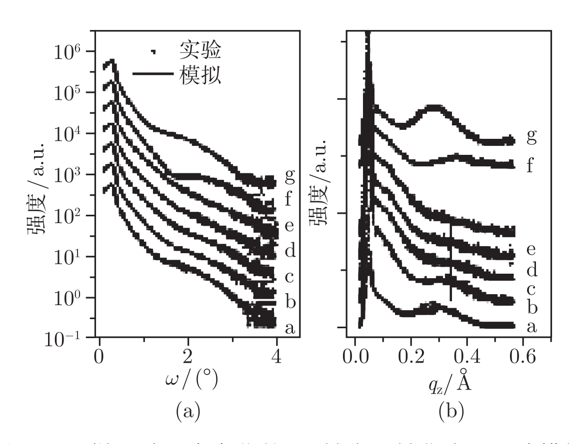


图 6.17　样品随温度变化的 X 射线反射曲线和理论模拟

a. 25°C; b. 70°C; c. 100°C; d. 115°C; e. 140°C; f. 冷却到 25°C; g. 25°C 保持 10h

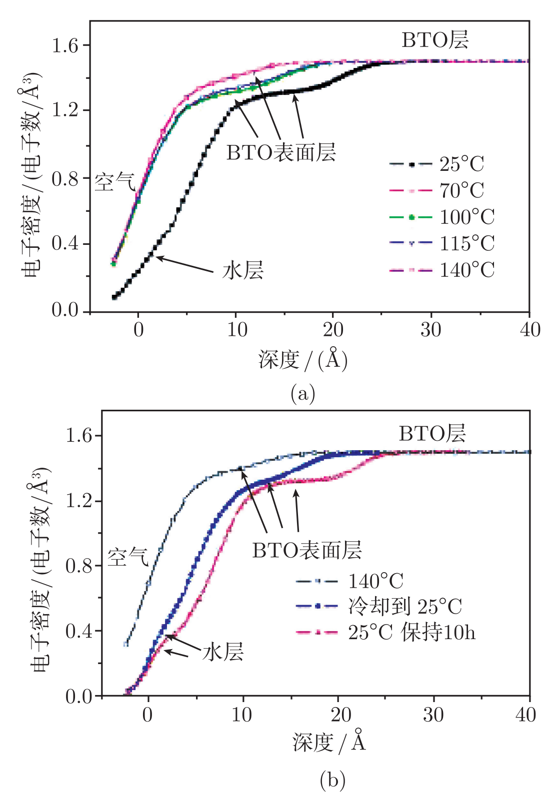


图 6.18　样品表面电子密度随温度变化

(a) 升温过程; (b) 降温过程

(BTO 体材料相变温度为 130°C), 到 140°C 时, 由于去极化场撤离, 表面结构有较大的变化, 低电子密度层厚度减小到 12Å, 而且其电子密度也趋于底层的电子密度. 当样品冷却到 25°C 时, 再次出现水吸附层, 10h 以后, 表面层厚度回复到 15Å. 上述结果表明, 铁电极化对 BTO 薄膜表面有很大影响.

研究薄膜结构的一个重要目的是寻找薄膜结构与薄膜制备条件及性能的关系, Mai 等[19,20] 应用 X 射线行射、反射、掠入射衍射等技术研究了 $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ 薄膜厚度对微结构及性能的影响. 样品采用脉冲激光沉积技术 (PLD), 在 [001] 取向的 $SrTiO_3$ 单晶衬底上生长. 图 6.19 所示为五个样品的高分辨 X 射线衍射曲线. 从图中只观察到 LCMO 薄膜和 STO 衬底的 (00l) 衍射峰, 并且没有观察到其他晶体取向或二次相衍射峰出现, 说明薄膜垂直衬底表面沿 c 轴取向生长. 同时, 还可以看到, 随着 LCMO 薄膜厚度的增加, LCMO(002) 衍射峰的强度增加、半高宽减小, 说明薄膜的生长质量随膜厚增加而改善, 这是因为初生薄膜与衬底之间晶格失配产生的应变随膜厚增加而逐步缓解. 根据图 6.19 中 LCMO 薄膜的衍射峰位置, 可以得到垂直于 (00l) 晶面的晶格参数. 如图 6.20 所示, 可以看出垂直于面内的晶格参数 c 随着薄膜厚度的增加而增加. 并且 c 逐渐趋于体材料数值. 为了得到材料的面内晶格参数, 对样品进行了 X 射线掠入射衍射实验. 图 6.21 所示为样品 B、C、D 和 E 的 X 射线 (020) 面掠入射衍射曲线. 可以看出, 在掠入射角较小时, 衬底和薄膜的衍射峰都出现了; 随着掠入射角的逐渐增大, 薄膜的衍射强度降低, 直到最后消失. 面内晶格参数随薄膜厚度变化也示于图 6.20. 图 6.22 是样品的 X 射线反射实验曲线和理论模拟曲线, 从图可以看到, 反射率曲线含有多个衍射峰, 说明所生长的样品具有很好的层状结构. 随着薄膜厚度的增加, 相邻的衍射峰间距变小, 衍射峰数量增加. 还可以看到, 理论模拟曲线与实验曲线符合的好, 通过对实验曲线的模拟, 得到了 LCMO 薄膜层的电子密度、薄膜厚度及表面和界面粗糙度等信息[19,20]. 根据立方单晶衬底 STO 的晶格参数 3.905Å, 通过对 LCMO 薄膜

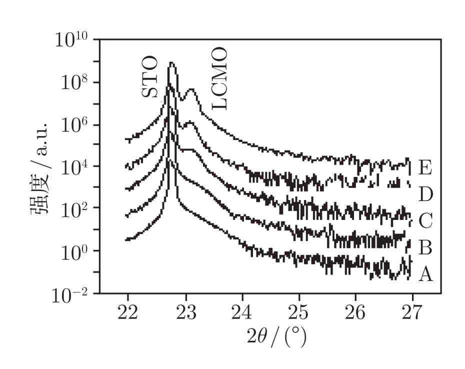


图 6.19　STO 和 LCMO(001)X 射线衍射图

LCMO 薄膜厚度：A:10nm; B:20nm; C:40nm; D:70nm 和 E:100nm

的面内和垂直于面内的晶格参数分析得出, LCMO 薄膜样品 C、D 和 E 面内处于拉应变, 而垂直于表面处于压应变状态, 薄膜厚度不同其应变状态不同. 图 6.23 为样品的磁电阻、金属–绝缘体转变温度随薄膜厚度的变化. 从图 6.23(a) 可看到, 随着薄膜厚度的增加, T_{M} 增大, 这是因为随着薄膜厚度增加, 薄膜生长质量变好, 应变逐渐变小, 金属–绝缘体转变温度增高. 应变不仅影响其输运性能, 还影响其磁性能. 定义磁电阻 MR(%)= $\dfrac{R(0T)-R(5T)}{R(0T)}\times 100\%$, 其中, $R(0)$, $R(5T)$ 分别为零场和

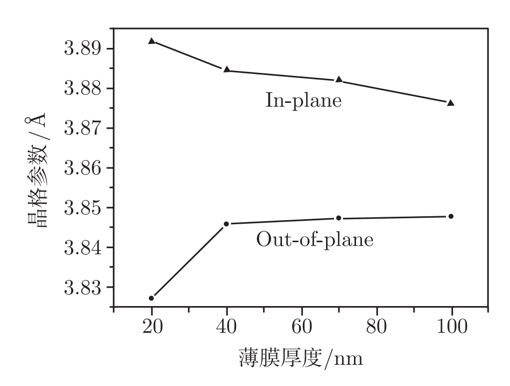


图 6.20 外延薄膜 LCMO 的厚度与晶格参数的关系

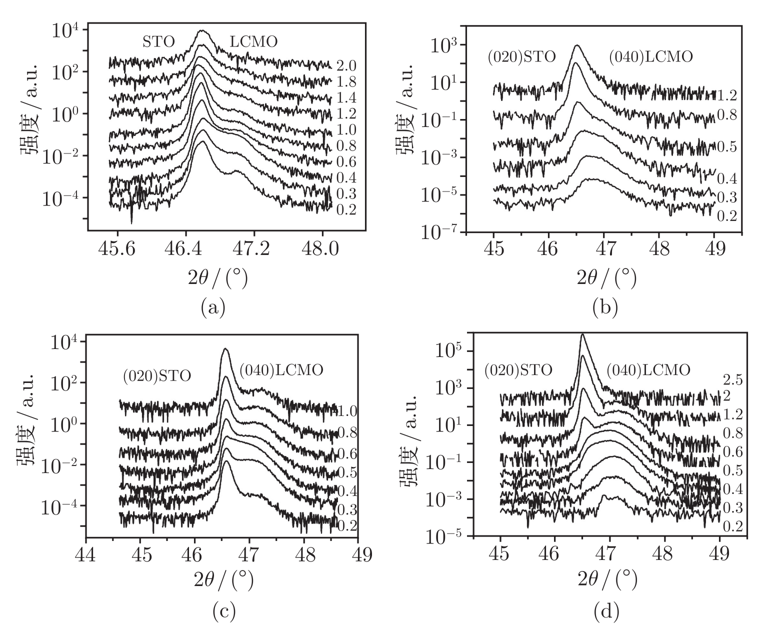


图 6.21 不同掠入射角时 STO 和 LCMO(020) 衍射面的 X 射线掠入射实验曲线

(a)、(b)、(c) 和 (d) 分别代表 B、C、D 和 E 样品

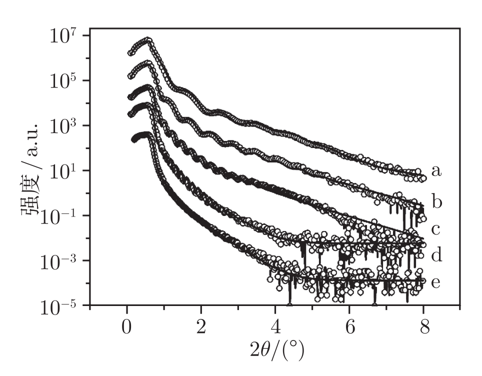


图 6.22 X 射线反射率曲线

实线代表实验曲线; 圆圈代表理论模拟曲线

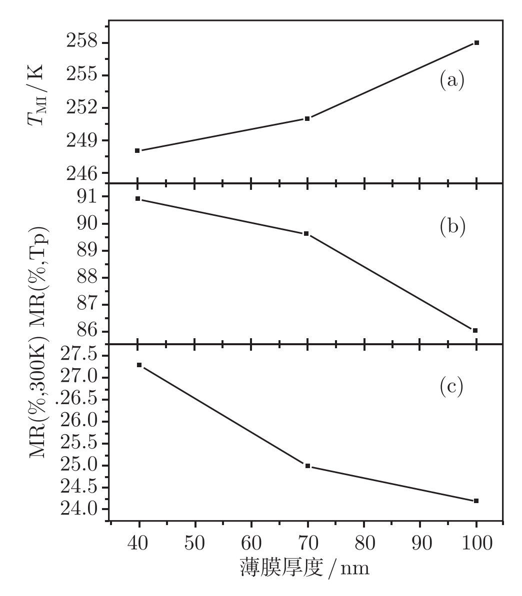


图 6.23 薄膜厚度与磁性能的关系

(a) T_{MI}; (b) MR 最大值; (c) 室温下 MR 值

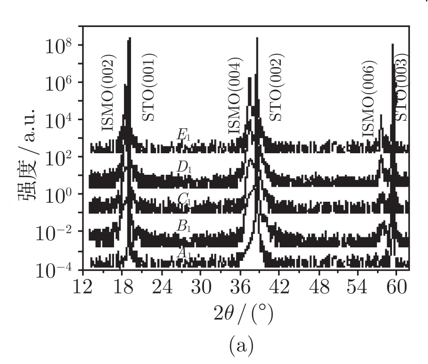
$5T$ 磁场下的电阻. 从图 6.23(b) 和 (c) 可看到, 随着薄膜厚度的增加, 薄膜的磁电阻 MR 和室温下的磁电阻 MR 都减小. 样品 C、D 和 E 的磁电阻值分别为 90.9%, 89.6%和 86%, 室温下的磁电阻分别为 27.3%, 25% 和 24.2%, 另从图 3.15(c) 可以看到, 样品在 300K 时, MR 值仍大于 24%, 说明样品具有良好的 CMR 性能.

有研究表明, 钙钛矿氧化物薄膜生长取向不同, 其物理性能也不同. 麦振洪、张红娣研究了 $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$(LSMO) 薄膜厚度、 正切/斜切衬底对这种材料微结构及表面形貌的影响 [21]. 样品分别在 (001)$SrTiO_3$ 正切和斜切 10° 的衬底上

采用激光分子束外延技术生长 LSMO 薄膜. 两组样品名义厚度是一致的, 分别为 2nm、4nm、8nm、20nm 和 40nm. 图 6.24 为正切和斜切的样品的高角 X 射线衍射曲线. 从图中很明显看到, LSMO 薄膜只有 (004) 面衍射, 没有出现其他晶体取向衍射或者二次相衍射. 说明无论正切衬底还是斜切衬底上生长的 LSMO 薄膜都是沿着 $(00l)$ 面高度外延生长的, 衍射峰强度随着薄膜厚度的增加而增大, 而且衍射峰的半峰宽 (FWHM) 变窄. 分析结果正表明, 斜切衬底上生长的 LSMO 薄膜的结晶质量好于正切衬底上生长的薄膜质量. LSMO 薄膜具有伪立方结构, 根据晶体学知识, 其晶胞参数可以由 $(00l)$、$(0kl)$ 和 (hkl) 衍射峰峰位确定. 他们测量了各样品的 (004)、(026) 和 (224) 面衍射, 得到了 LSMO 薄膜的晶格参数随膜厚的变化 (图 6.25), 从图中可见, 随着薄膜厚度的增加, 面内晶格参数增加, 而垂直于面内的晶格参数也增加. 但斜切衬底上生长的薄膜变化比正切衬底的小. 从晶格参数的变化可计算 LSMO 薄膜受到的应力, 得到面内受压应力, 晶胞发生了四方形变, 导致垂直于面内的晶格参数增大. 因此, 垂直于面内受拉应力. 图 6.26 为正切衬底样品的反射率实验曲线和理论模拟曲线, 可看到曲线上有多个衍射峰, 反映样品 LSMO/STO 界面很平滑. 随着薄膜厚度的增加, 衍射峰数量增加. 斜切衬底样品的 XSAR 实验曲线与正切的相似的, 表明它们具有相似的表面和界面结构. 通过对实验曲线的模拟, 可以得到 LSMO 薄膜层的电子密度、薄膜厚度及表面和界面粗糙度等信息 (详细数据请参阅文献 [21]). 随着薄膜厚度的增加, LSMO/STO 界面粗糙度增加, 而且在薄膜表面存在一层非设计的盖帽层, 盖帽层密度不同于 LSMO, 厚度也是随着 LSMO 厚度增加而增加.

2. 有机/无机多层薄膜表面、界面

在分子水平上交互地二维组装有机/无机多层复合材料, 是制备超晶格薄膜的



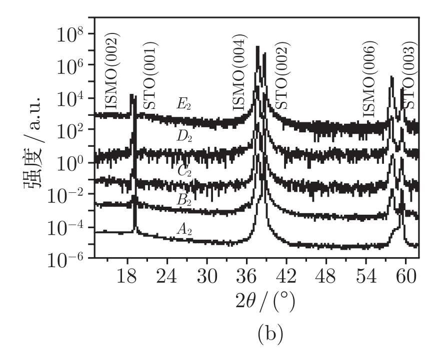


图 6.24 LSMO 薄膜的高角 X 射线衍射曲线

(a) 正切 STO 衬底上生长;(b) 斜切 STO 衬底上生长

A_1、B_1、C_1、D_1 和 E_1 和 A_2、B_2、C_2、D_2 和 E_2

分别表示薄膜厚度为 2nm、4nm、8nm、20nm 和 40nm

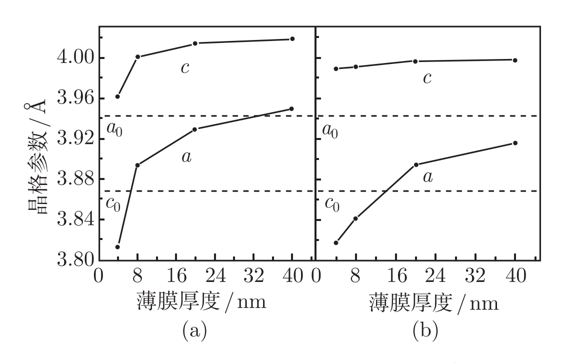


图 6.25　LSMO 薄膜晶格参数随薄膜厚度的变化

a_0 和 c_0 分别为 LSMO 体材料晶格参数

(a) 正切衬底上薄膜; (b) 斜切衬底上薄膜

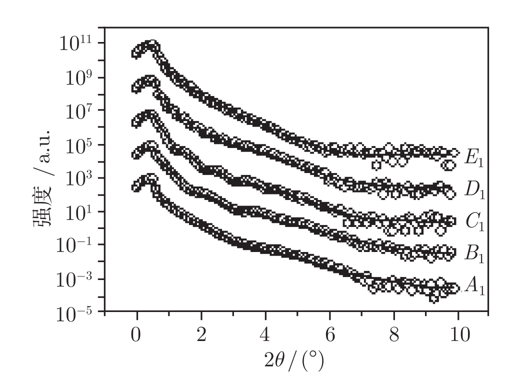


图 6.26　样品 A_1、B_1、C_1、D_1 和 E_1 的 X 射线反射实验和理论模拟曲线圆圈曲线代表实验曲线; 实线代表理论模拟曲线

一种延伸, 这是继无机超晶格材料之后又一新型的薄膜材料. 它将有机和无机功能材料限制在有限空间内, 并通过控制某些参量可以沿层状结构的生长方向对其结构和功能进行调节. 在组装有机/无机复合多层膜中, 每一个单层的厚度可以小至几埃 (一两个原子层) 到几十埃, 达到对各组分在纳米尺度上的控制.

Li 等采用有机层状模板电化学沉积技术, 成功的组装了高质量磷脂/$Ni(OH)_2$ 超晶格[22]. 首先让溶液中溶剂自然挥发, 自组装获得聚合的磷脂多层膜, 然后, 采用电化学沉积技术在模板的多层膜中间沉积得到 $Ni(OH)_2$ 无机亚层. 图 6.27 是不同浓度电解液下得到的超晶格的 X 射线反射率曲线, 从图 6.27 曲线 a 可以看到, 硅基底上的磷脂模板是高度有序堆积, 具有比较锐的布拉格衍射峰, 其周期为 (56.9±0.2)Å. 在电沉积之后, 这种层状的结构并没有遭到破坏, 即使在最高的盐浓度 (0.08 mol/L) 下, 仍然具有较好的层状结构, 相应的周期变为 (78.7±0.4)Å, 其中无机亚层的厚度大约为 27Å. 由于 X 射线反射率对垂直于层状方向的电子密度

$\rho(z)$ 非常敏感. 因此, 双分子层的电子密度可以用 X 射线的反射率曲线进行理论模拟[23]. 式 (6.9) 为简化公式

$$\rho(z) = \sum_{1}^{M} f(q_m)\cos(2\pi mz/d) \tag{6.9}$$

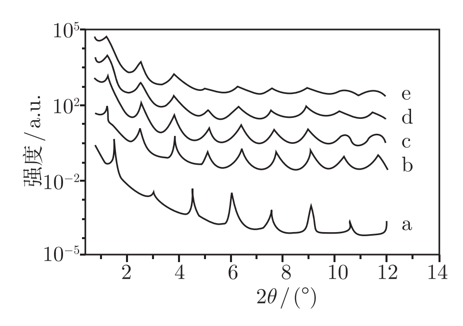


图 6.27 不同浓度电解液下得到的超晶格的 X 射线反射率曲线

a. 磷脂模板; b. 0.005mol/L; c. 0.01mol/L; d. 0.03mol/L; e. 0.05mol/L. 曲线 a 是聚合后的磷脂模板的 X 射线反射率曲线

式中, $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$, $f(q_m)$ 表示在布拉格点 q_m 处的双分子层的形成因子; d 为多层膜的周期, m 从 1 到 M 变化, 为布拉格峰的级数[24], $f(q_m)$ 的量级由布拉格峰的强度所决定, 反射强度为

$$I(q) \propto \left|\sum_{0}^{N} f_n \mathrm{e}^{\mathrm{i}qnd}\right|^2 \Big/ q^2 \tag{6.10}$$

式中, $f_0 = f_s$ 为衬底的反射; $f_n = f(q)\exp(-\mathrm{i}dq/2)$. 由于双分子层是镜面对称, $f(q_m)$ 的相位可以简化只用正负来代替, 从而使相位的问题大大地简化[24], 减少多解的引入. 根据文献 [24] 的算法, 可得到双分子层的电子密度.

图 6.28 为磷脂模板与超晶格理论模拟的电子密度, 其中沉积超晶格的电解液为 0.005mol/L 的 $Ni(NO_3)_2$. 从图 6.20 可以清楚地看到, 在高密度的亲水头基范围有大约 5 Å的水层, 这是由于测量反射率曲线时, 空气中的湿度较大, 磷脂产生了一定的溶胀现象. 另外, 在疏水尾链底端由于两个疏水尾链的并置而产生缺电子层. 从图还可以看到, 连接乙炔部分的电子密度明显比其他饱和烷基链的电子密度高. 通过电沉积前后电子密度分布的比较, 可以看到, 最主要的变化在于亲水头基之间电子密度的变化. 电沉积后其间生成了一层 $Ni(OH)_2$, 取代了原来的水层, 而且变得更厚, 密度更大. 并且, 由于插入的无机物导致了磷脂的亲水头基之间的距离变大, 相应部分的电子密度分布位置也发生了变化.

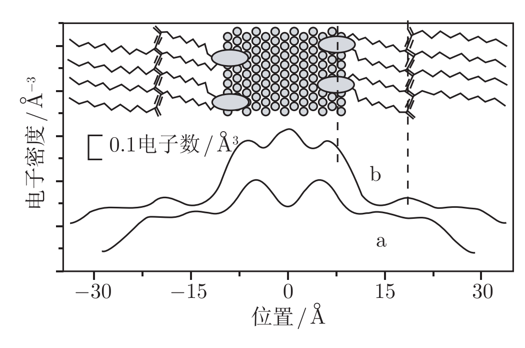


图 6.28　电子密度分布曲线

a. 磷脂模板; b. 磷脂/$Ni(OH)_2$ 超晶格, 从 0.005mol/L$Ni(NO_3)_2$ 溶液电沉积得到. 内图是曲线相对应的各部分超晶格的结构模型

元冰等[25] 将直径约 3nm 的 CdTe 纳米颗粒与 DOPC 磷脂的水溶液混合, 滴在硅片或玻璃片上, 在真空腔中水分迅速蒸发, 利用磷脂自组装特性, 分散 CdTe 纳米颗粒, 并使其有序排列, 从而获得在硅衬底上高度有序的 CdTe 纳米颗粒/DOPC 磷脂多层复合结构. 图 6.29 为不同 CdTe 纳米颗粒浓度多层膜的 X 射线反射率曲线, 从图 6.29 可以看到, 四个样品为层状结构, 并且界面比较锐. 此结果也为透射电镜观察所证实. 随着溶液中纳米颗粒的浓度增加, 其周期从纯磷脂的 42.7Å增加到 46.9Å(对应纳米颗粒浓度为 4.8mg/mL). 纳米颗粒相应间隔分别为 11nm、8nm、6nm 和 5nm. 插图为 3 号样品的掠入射衍射图, 可以说明纳米颗粒在磷脂层界面内形成有序的二维分布, 具有六角密堆结构. 图 6.30 为样品界面理论模拟的电子密度分布, 可以看到, 纳米颗粒位于磷脂层之间, 磷脂的头部有效距离从纯磷脂的 6.2Å增加到 20.1Å(对应纳米颗粒浓度为 4.8mg/mL), 由于纳米颗粒堆积, 磷脂的尾部被压缩. 在图 6.30 中纳米颗粒与磷脂的界面清晰地观察到, 说明磷脂双层膜没被严重

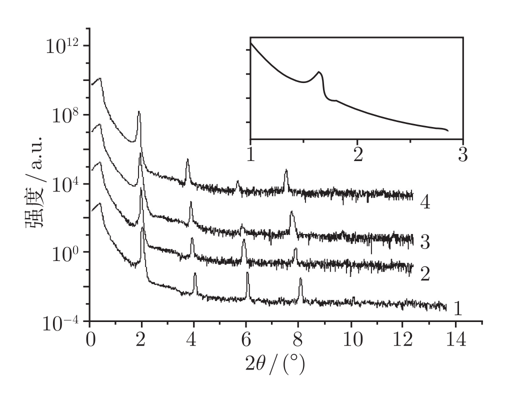


图 6.29　不同 CdTe 纳米颗粒浓度多层膜的 X 射线反射率曲线

(1) 0.6mg/mL; (2) 1.2mg/mL; (3) 2.4mg/mL; (4) 4.8mg/mL,
磷脂酸的浓度为 2.0mg/mL. 插图为样品 3 的掠入射衍射图

损坏. 该实验结果提供了一个控制纳米颗粒间隔的新方法.

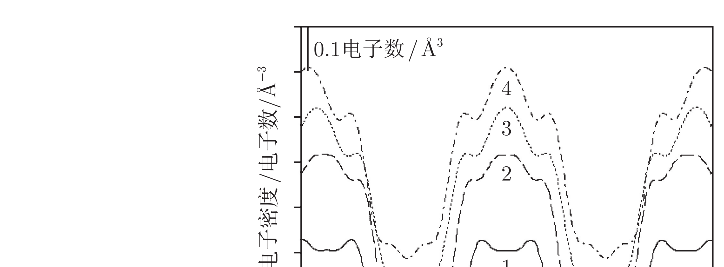


图 6.30　从反射率曲线得到的样品电子密度分布曲线

6.3　X 射线漫散射

1. 粗糙表面 X 射线散射[26~28]

在 6.2.1 节中讨论的是考虑理想情况下薄膜、多层膜反射情况. 其界面之间的分界是十分明确. 当然, 实际上, 界面之间会存在一个渐近 (过渡) 过程, 或者说, 比较平滑的过渡层. 另一方面, 表面有一定的粗糙度. 所以在本节中将讨论具有梯度分布界面的反射率及粗糙度对反射率的影响.

1) 有限梯度界面的反射率

设界面处密度分布函数为 $f(z)$, 并当 $z\to\infty$ 时 $f(z)=1$. 根据菲涅耳公式在 z 处厚度为δz 的薄层, 其反射率为

$$\delta r(Q) = -\mathrm{i}(Q_\mathrm{c}^2/4Q)\cdot f(z)\cdot\delta z \tag{6.11}$$

式中, $Q=4\pi\sin\theta/\lambda$. 总的振幅反射率, 应该是这些薄层的相干叠加, 即考虑位相因子 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{z}}$, 有: $r(Q)=-\mathrm{i}(Q_\mathrm{c}^2/4Q)\cdot\displaystyle\int_0^\infty f(z)\cdot\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{z}}\cdot\mathrm{d}z$. 分部积分后得到

$$\begin{aligned} r(Q) &= \mathrm{i}\left(\frac{Q_\mathrm{c}^2}{4Q}\right)\cdot\frac{1}{\mathrm{i}Q}\cdot\int_0^\infty f'(z)\cdot\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{z}}\cdot\mathrm{d}z \\ &= \frac{Q_\mathrm{c}^2}{4Q^2}\cdot\int_0^\infty f'(z)\cdot\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{z}}\cdot\mathrm{d}z = r_\mathrm{F}(Q)\cdot\phi(Q), \quad q\gg 1 \end{aligned} \tag{6.12}$$

式中, $r_\mathrm{F}(Q)$ 为菲涅耳反射率; $\phi(Q)$ 定义为

$$\phi(Q) = \int_0^\infty \frac{\mathrm{d}f(z)}{\mathrm{d}z}\cdot\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{z}}\mathrm{d}z \tag{6.13}$$

式 (6.12) 表明实际界面的反射率与理想情况的 "突变" 边界的反射率之比等于界面处密度分布 (归一化) 函数梯度的傅里叶变换. 当界面的密度分布函数可以用一个解析表达式时, 这时式 (6.13) 特别有用. 例如常用的分布函数有误差函数

$$f(z)=\mathrm{erf}\left(\frac{z}{\sqrt{2}\sigma}\right) \tag{6.14}$$

式中, σ 为衡量梯度区宽度的一个尺度, 不难求得其导数

$$\frac{\mathrm{d}f(z)}{\mathrm{d}z}=\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}(z/\sigma)^2} \tag{6.15}$$

它也是一个高斯分布函数. 结果表明, 高斯分布函数的傅里叶变换是另一个高斯分布函数 $\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}Q^2\sigma^2/2}$, 在这一模型下, 其 X 射线反射率为

$$R(Q)=R_{\mathrm{F}}(Q)\cdot\mathrm{e}^{-Q^2\sigma^2} \tag{6.16}$$

2) 计算具有粗糙度界面及表面的反射率的一般理论

考虑体积元 $\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 的反射率振幅为: $-r_0(\rho\mathrm{d}\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}}$, 则具有体积 V 表面层的总反射率振幅应为: $r_V=-r_0\int_V(\rho\mathrm{d}\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}}$. 为了讨论方便起见, 需要将体积分转变为面积分. 为此可以应用高斯定理[26]

$$\int_V(\nabla\cdot\boldsymbol{C})\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}=\int_S\boldsymbol{C}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S} \tag{6.17}$$

现在要寻找 $\boldsymbol{C}$ 函数. 设 $\boldsymbol{C}=\left(\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}}}{\mathrm{i}Q_z}\right)\hat{\boldsymbol{z}}$

$$\nabla\cdot\boldsymbol{C}=\left(\frac{\partial}{\partial x}\hat{\boldsymbol{x}}+\frac{\partial}{\partial y}\hat{\boldsymbol{y}}+\frac{\partial}{\partial z}\hat{\boldsymbol{z}}\right)\cdot\left(\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}}}{\mathrm{i}Q_z}\right)\hat{\boldsymbol{z}}=\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}}}{\mathrm{i}Q_z}\right)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{6.18}$$

式中, $\hat{\boldsymbol{x}},\hat{\boldsymbol{y}},\hat{\boldsymbol{z}}$ 分别表示沿 xyz 方向的单位矢量. 所以, $\boldsymbol{C}$ 正是需要的函数. 应用高斯定理得到振幅反射率

$$r_{\mathrm{S}}=-r_0\int_V(\rho\mathrm{d}\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}}=r_0\rho(1/\mathrm{i}Q_z)\int_S\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}}\hat{\boldsymbol{z}}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S} \tag{6.19}$$

式中, $\hat{\boldsymbol{z}}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S}$ 为将面元投影到 xy 平面, 即 $\hat{\boldsymbol{z}}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S}=\mathrm{d}x\cdot\mathrm{d}y$

$$r_{\mathrm{S}}=-r_0\rho(1/\mathrm{i}Q_z)\int_{\text{薄膜表面}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}x\cdot\mathrm{d}y \tag{6.20}$$

为了将分布函数考虑进来, 将展开 $\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}=Q_zh(x,y)+(Q_xx+Q_yy)$. 因此有

$$r_{\mathrm{S}}=-r_0\rho(1/Q_z)\int_{\text{薄膜表面}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}Q_zh(x,y)}\cdot\mathrm{e}^{\mathrm{i}(Q_xx+Q_yy)}\mathrm{d}x\cdot\mathrm{d}y \tag{6.21}$$

微分散射截面 $\dfrac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\varOmega}$ 为振幅反射率的平方模

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\varOmega}=(r_0\rho/Q_z)^2\int\int \mathrm{e}^{\mathrm{i}Q_z[h(x,y)-h(0,0)]}\cdot \mathrm{e}^{\mathrm{i}[Q_x(x-x')]}\mathrm{e}^{\mathrm{i}[Q_y(y-y')]}\mathrm{d}x\mathrm{d}x'\mathrm{d}y\mathrm{d}y' \tag{6.22}$$

假设高度差仅是位置差 $(x-x', y-y')$ 的函数. 式 (6.22) 可以约简为 2 重积分, 其中, $\displaystyle\int \mathrm{d}x\mathrm{d}y = A_0/\sin\theta_1$ 为辐照面积, A_0 是入射光束的截面积.

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\varOmega}=(r_0\rho/Q_z)^2\cdot\left(\frac{A_0}{\sin\theta_1}\right)\int\left\langle \mathrm{e}^{\mathrm{i}Q_z[h(x,y)-h(0,0)]}\right\rangle\cdot \mathrm{e}^{\mathrm{i}(Q_x x+Q_y y)}\mathrm{d}x\mathrm{d}y \tag{6.23}$$

式中, $\langle\cdots\rangle$ 表示在辐照区内, 对固定点 (x', y') 作为原点的集合对函数进行平均. 然后利用统计中的贝克–豪斯多夫 (Baker-Cambell-Hausdorff) 定理[28]

$$\left\langle \mathrm{e}^{\mathrm{i}qR}\right\rangle = \mathrm{e}^{-q^2\left\langle R^2\right\rangle/2} \tag{6.24}$$

这样就得到了粗糙表面的 X 射线散射截面

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\varOmega}=(r_0\rho/Q_z)^2\cdot\left(\frac{A_0}{\sin\theta_1}\right)\int_{\text{薄膜表面}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}Q_z^2\left\langle[h(x,y)-h(0,0)]^2\right\rangle/2}\cdot \mathrm{e}^{\mathrm{i}(Q_x x+Q_y y)}\mathrm{d}x\mathrm{d}y \tag{6.25}$$

这样问题就归结为表面高度的统计平均值的计算, 包括对 $g(x,y)=\langle[h(x,y)-h(0,0)]^2\rangle$ 模型的建立及统计平均的计算. 下面考虑相关表面和非相关表面的情况.

A. 非相关表面

对于非相关表面, $\langle h(0,0)\rangle=\langle h(x,y)\rangle=0$, 代入式 (6.25) 中, 其中的指数部分为 $\langle[h(x,y)-h(0,0)]^2\rangle = 2\left\langle h^2\right\rangle - 2\left\langle h(0,0)\right\rangle\left\langle h(x,y)\right\rangle = 2\left\langle h^2\right\rangle$(由于非相关表面 $\langle h(x,y)h(0,0)\rangle=\langle h(x,y)\rangle\langle h(0,0)\rangle=0$).

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\varOmega}=(r_0\rho/Q_z)^2\cdot\left(\frac{A_0}{\sin\theta_1}\right)\mathrm{e}^{-Q_z^2\sigma^2}\int_{\text{薄膜表面}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(Q_x x+Q_y y)}\mathrm{d}x\cdot\mathrm{d}y \tag{6.26}$$

式中, $\sigma=\sqrt{\langle h^2\rangle}$ 定义为粗糙度的方均根. 由式 (6.26) 不难看出：

(1) 由于粗糙度的存在, 而使菲涅耳反射率下降. 这与 X 射线衍射中德拜–沃勒 (Debye-Waller) 因子由于原子振荡使衍射强度下降很相似.

(2) 由于非相关模型仅考虑了高度涨落是非相关的, 反射谱也是镜面反射 (specular reflectivity), 即 $\theta_1=\theta_2$. 这一点与以前讨论的各种情况类似.

(3) 比较式 (6.26) 与式 (6.16)(界面均匀分布), 它们的强度分布在形式上完全一样. 这表明不同的理论模型所预示的反射率曲线完全一样, 也说明了反射率曲线并不能唯一揭示界面的本质现象.

B. 相关表面

从式 (6.25) 出发, 考虑高度分布的涨落是相关的, 为了简单起见, 相关假设是各向同性的, 即 $g(x,y) \equiv g(r)$, $r = \sqrt{x^2+y^2}$. 对于这类高度相关函数, 可根据 $r \to \infty$ 的极限情况分为两大类.

(1) $g(x,y) = \left\langle [h(x,y) - h(0,0)]^2 \right\rangle = Ar^{2h}$ (6.27)

在这种情况下, 即使 $r \to \infty$, 高度涨落函数仍不断地增加, 其幂指数 h 取决表面的外形. 当 $h \ll 1$ 时, 表面参差不齐, 而当 $h \to 1$ 时, 表面趋于平滑. 为了数学上处理方便, 令式 (6.25) 中 y =0, 相关函数仅是 x 的函数, 对 y 的积分给出 $\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}Q_y y}\mathrm{d}y = (2\pi)\delta(Q_y)$ 这样问题就归结为一个对 x 的单积分

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = (r_0\rho/Q_z)^2 \cdot \left(\frac{A_0}{\sin\theta_1}\right) \cdot \int_0^{\infty} \mathrm{e}^{-AQ_z^2|x|^{2h}/2}\cos(Q_x x)\mathrm{d}x \tag{6.28}$$

一般说来, 式 (6.28) 中的积分需要用数值积分. 但当 h=1/2, 或 h=1 时, 积分有严格的解析式

$$h = \frac{1}{2} \Rightarrow \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \left(\frac{A_0 r_0^2\rho^2}{\sin\theta_1}\right) \cdot \frac{A}{[A_x^2 + (A/2)^2 Q_z^4]} \tag{6.29a}$$

$$h = 1 \Rightarrow \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \left(\frac{2\sqrt{\pi}A_0 r_0^2\rho^2}{\sin\theta_1}\right) \cdot \frac{1}{Q_z^4} \cdot \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\left(\frac{Q_x^2}{AQ_z^2}\right)} \tag{6.29b}$$

对 $h = 1/2$, 其线型 (profile) 是洛伦兹型, 其半高宽为 $(A/2)^2Q_z^4$; 而 $h = 1.0$, 则是高斯型的, 其均方差为 AQ_z^2. 说明对于高度涨落为无限制型表面, 其反射率是完全漫散射型的 (diffuse scattering). 这与前面讨论的几种情况都不一样, 它们的反射谱属于镜面反射, 而漫散射的反射谱表达式没有δ 函数形式, 所以也称其为非镜面反射 (off-specular reflectivity).

(2) 当 $r \to \infty$, 有极限存在.

$$\begin{aligned} g(x,y) &= \left\langle [h(x,y) - h(0,0)]^2 \right\rangle = 2\left\langle h(x,y)^2 \right\rangle - 2\left\langle h(x,y)h(0,0) \right\rangle \\ &= 2\sigma^2 - 2C(x,y) \end{aligned} \tag{6.30}$$

式中, $C(x,y) = \langle h(x,y)h(0,0) \rangle$ 称为高度–高度相关函数(关联函数).

将式 (6.30) 代入式 (6.25), 得到

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} &= \left(\frac{r_0\rho}{Q_z}\right)^2 \cdot \left(\frac{A_0}{\sin\theta_1}\right) \mathrm{e}^{-Q_z^2\sigma^2} \int \mathrm{e}^{Q_z^2 C(x,y)} \cdot \mathrm{e}^{\mathrm{i}(Q_x x + Q_y y)}\mathrm{d}x\mathrm{d}y \\ &= \left(\frac{r_0\rho}{Q_z}\right)^2 \cdot \left(\frac{A_0}{\sin\theta_1}\right) \mathrm{e}^{-Q_z^2\sigma^2} \int \left[\left(\mathrm{e}^{Q_z^2 C(x,y)} - 1\right) + 1\right] \cdot \mathrm{e}^{\mathrm{i}(Q_x x + Q_y y)}\mathrm{d}x\mathrm{d}y \end{aligned} \tag{6.31}$$

可以将微分散射截面分为两部分：中括号中的后一项具有镜面反射的特点; 而圆括号里的项是具有漫散射性质的反射 (非镜面反射)

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\text{Fresnel}}\mathrm{e}^{-Q_z^2\sigma^2}+\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\text{Diffuse}} \tag{6.32}$$

式中, 漫散射贡献的散射截面 $\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\text{Diffuse}}$ 定义为

$$\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\text{Diffuse}}=\left(\frac{r_0\rho}{Q_z}\right)^2\cdot\left(\frac{A_0}{\sin\theta_1}\right)\mathrm{e}^{-Q_z^2\sigma^2}F_{\text{Diffuse}}(\boldsymbol{Q}) \tag{6.33}$$

式中, $F_{\text{Diffuse}}(\boldsymbol{Q})$ 为

$$F_{\text{Diffuse}}(\boldsymbol{Q})\equiv\int[\mathrm{e}^{Q_z^2C(x,y)}-1]\mathrm{e}^{\mathrm{i}(Q_xx+Q_yy)}\mathrm{d}x\mathrm{d}y \tag{6.34}$$

从式 (6.32) 可以看出, 当高度涨落函数具有有限极限值时, 反射谱有明锐的谱分量 (理想性的镜面反射), 同时叠加着非镜面反射的漫散射谱的分量.

2. 不完美晶体的漫散射

完美晶体是指在晶体中物质的空间分布满足严格的三维周期性, 从而可用三维点阵来描述物质分布的周期性, 每一个点阵点代表一个重复单元, 有着相同的内容和环境. 如在完美的铝单晶中, 每个铝原子都正好处于面心立方点阵的阵点上, 晶体中没有杂质原子, 也没有空位, 每个阵点只有一个铝原子.

理想的完美晶体是不存在的. 就是在理想无杂质的纯金属中, 由于热运动, 原子总是以其平衡位置为中心做往复的无规运动. 同时, 晶体内总存在一定数目的空位. 除空位、位错等缺陷外, 在实际晶体中, 特别是在固溶体中, 还会有许多复杂类型的晶体缺陷破坏晶体中物质分布的严格周期性, 如溶质原子可聚集成群及 G. P. 区, 也可构成短程有序. 同时晶体内还可能存在堆垛层错. 这些缺陷都会在晶体中产生一定程度的混乱或无序. 一种是原子偏离其理想位置的 “位移无序”, 另一种是由于原子种类不同的 “置换无序”. 在纯金属中, 只有位移无序 (实际上空位的存在, 亦可视为置换无序); 在合金中位移与置换无序并存. 实际上在实际晶体中这两类无序或多或少并存. 为了处理问题方便, 往往把晶体的不完美性分为：①基本上是位移无序; ②基本上是置换无序; ③两种无序共存三种情况讨论.

在实际晶体中, 用 “平均点阵” 来表达, 即原子间的长程作用使它们排列在一个平均点阵的阵点周围. 在固溶体中, 假设置换无序具有统计性, 是宏观上均匀的. 平均点阵阵点处有一个 “平均原子”, 从而, 实际晶体是一个 “平均晶体”, 从此概念出发, 研究原子位置偏离平均阵点以及原子分布偏离平均原子分布的程度.

下面讨论不完美晶体 X 射线衍射强度普遍公式.[29~31] 在完美晶体中, 周期性重复关系可以用理想点阵来描述, 每一个点阵都有相同的内容和环境. 因此只要研究一个点阵, 用它代表物质的组成与分布, 由此能够洞悉整个晶体中的物质组成与分布. 因此, 只要了解一个点阵的散射振幅就可以计算出整个晶体的衍射强度. 而对不完美晶体, 由于存在置换和位移无序, 每一个点阵所代表的物质组成与分布并不等同. 因此, 必须注明所讨论的点阵, 并且不能把一个点阵的物质组成与分布推广到整个晶体, 也不能从一个点阵的散射振幅计算出整个晶体的衍射强度. 为简单起见, 讨论一个简单点阵, 每个点阵上只有一个原子. 因此, 每个点阵只代表一个原子的晶胞. 假设第 n 个晶胞的坐标为 $\boldsymbol{r}_n$, 该晶胞中原子散射因子为 f_n, 其坐标偏离点阵的距离为 $\boldsymbol{u}_n$, 则第 n 个点阵的结构因子是: $F_n(\boldsymbol{s}) = f_n \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{u}_n)$, 式中 $\boldsymbol{s}$ 是衍射矢量, $|\boldsymbol{s}| = 4\pi\sin\theta/\lambda$.

这样, 若知道每一个晶胞的结构因子 $F_n(\boldsymbol{s})$ 后, 就可以求出由 N 个晶胞组成的整个晶体的衍射振幅 $A(\boldsymbol{s})$

$$A(\boldsymbol{s}) = \sum_{n=0}^{N-1} F_n(\boldsymbol{s}) \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{u_n})$$

于是整个晶体的衍射强度为

$$\begin{aligned} I_N(\boldsymbol{s}) = A(\boldsymbol{s})A(\boldsymbol{s})^* &= \sum_{n'=0}^{N-1}\sum_{n=0}^{N-1} F_n(\boldsymbol{s})^* F_n'(\boldsymbol{s}) \exp[\mathrm{i}\boldsymbol{s}\cdot(\boldsymbol{r_{n'}} - \boldsymbol{r_n})] \\ &= \sum_{n'=0}^{N-1}\sum_{n=0}^{N-1} F_n(\boldsymbol{s})^* F_{n'}(\boldsymbol{s}) \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r}_m) \end{aligned} \tag{6.35}$$

式中, $\boldsymbol{r}_m = \boldsymbol{r_{n'}} - \boldsymbol{r}_n$. 设 $I(\boldsymbol{s})$ 为一个晶胞的平均衍射强度, 则 $I(\boldsymbol{s}) = \dfrac{I_N(\boldsymbol{s})}{N}$, 令 $\overline{F_n(\boldsymbol{s})F_{n+m}^*(\boldsymbol{s})} = \dfrac{1}{N}\sum\limits_{n=0}^{N-1} F_n(\boldsymbol{s})F_{n+m}^*(\boldsymbol{s})$ 则有

$$I(\boldsymbol{s}) = \sum_m \overline{F_n(\boldsymbol{s})F_{n+m}^*(\boldsymbol{s})} \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r}_m) \tag{6.36}$$

引入一个平均晶胞的概念, 其结构振幅表示为: $\overline{F} = \dfrac{1}{N}\sum\limits_{n=0}^{N-1} F_n(\boldsymbol{s})$, 令$\varphi_n$ 为表征第 n 个晶胞偏离平均晶胞的程度, 即无序度. 定义为

$$\varphi_n = F_n(\boldsymbol{s}) - \overline{F} \tag{6.37}$$

显然由式 (6.37) 无序度表示第 n 个晶胞中的物质组成及分布偏离平均晶胞中物质组成及分布的程度, 它应服从统计规律, 于是有

$$\overline{F_n F_{n+m}^*} = \overline{(\overline{F} + \varphi_n)(\overline{F}^* + \varphi_{n+m}^*)} = \left|\overline{F}\right|^2 + \overline{\varphi_n\varphi_{n+m}^*} \quad (\overline{\varphi_n} = \overline{\varphi_{n+m}^*} = 0) \tag{6.38}$$

式中, $\overline{\varphi_n\varphi_{n+m}^*}$ 为以位矢 $\boldsymbol{r}_m$ 相连的两个晶胞的无序度乘积的平均值, 它不仅取决于各个晶胞的无序度, 还与它们之间的关联程度有关, 因此代表了 “晶胞对” 之间的无序相关性的平均值. 令 $\varPhi_m = \overline{\varphi_n\varphi_{n+m}^*}$, 则式 (6.38) 可改写为

$$\overline{F_nF_{n+m}^*} = \left|\overline{F}\right|^2 + \overline{\varphi_n\varphi_{n+m}^*} = \left|\overline{F}\right|^2 + \varPhi_m \tag{6.39}$$

代入式 (6.36), 可得到平均衍射强度

$$I(\boldsymbol{s}) = \left|\overline{F}\right|^2 \sum_m \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r}_m) + \sum_m \varPhi_m \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r}_m) \tag{6.40}$$

这就是不完美晶体衍射强度的普遍公式. 第一项是平均晶格的布拉格反射, 用 $I_1(\boldsymbol{s})$ 表示; 第二项是由于晶体中存在不完美性而引起的漫散射, 其强度 $I_2(\boldsymbol{s})$ 用表示, 它的大小由无序相关度 $\varPhi_m$ 决定.

$$I_2(\boldsymbol{s}) = \sum_m \varPhi_m \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r}_m) \tag{6.41}$$

式 (6.40) 中的第一项是平均晶格的布拉格反射

$$I_1(\mathrm{s}) = \left|\overline{F}\right|^2 \sum_{m=0}^{N-1} \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r}_m) \tag{6.42}$$

式中, $\boldsymbol{r}_m$ 为晶体点阵中第 m 个阵点的位矢, $\boldsymbol{r}_m = m_1\boldsymbol{a} + m_2\boldsymbol{b} + m_3\boldsymbol{c}$, 其中 m_1, m_2 和 m_3 为整数. 式 (6.42) 对点阵求和给出干涉函数, 所以平均点阵的布拉格反射仍然是明锐的, 无序并不能使布拉格反射变得模糊. 另一方面, 晶体中的无序却使布拉格反射强度减弱, 因为它的结构因子 $\bar{F}$ 比完美晶体的结构因子小. 布拉格反射强度减弱部分将以漫散射的形式出现在背景中.

6.4 非弹性 X 射线散射[32~34]

6.4.1 简介

非弹性 X 射线散射, 即在实验过程中入射 X 射线与散射 X 射线之间不仅包含动量的改变, 而且也包括能量的交换. 它是能提供对多电子体系的基态、激发态研究的一个非常重要的工具. 1923 年在康普顿等发现并正确解释了非弹性 X 射线散射, 1928 年都蒙在 Be 样品上进行了康普顿线型的测量工作, 发现与经典的麦克斯韦–玻尔兹曼分布规律不同, 从实验证实了新的费米统计规律. 接下来的几年, 都蒙及其合作者进行了很有意义的实验工作, 开创了在多电子体系量子理论的实验验证领域的里程碑.

但由于当时实验条件的限制, 在之后 30 年间, 几乎无人问津. 直到 20 世纪 60 年代中期, 由于转靶 X 射线光源的问世及新一代高效荧光探测器的出现, 导致了非弹性 X 射线散射的工作又活跃起来, 开创性的工作有 Cooper 等[34]. 这一领域的发展, 沿着三个方向进行:

(1) 所谓的 "X 射线康普顿散射", 在实验中采用非单色化的特征 X 射线 (夹杂着轫致辐射), 由晶体进行散射 X 射线的能量色散分析. 为了使脉冲近似成立, 散射过程的能量和动量转移要足够大;

(2) 1972 年艾森堡格 (Eisenberger) 和利德 (Reed) 等采用 γ 射线或单色化的 X 射线, 其光子能量在 50keV 以上, 采用固体探测器进行散射 X 射线能量分析. 这一技术延续了近 20 年, 尽管能量分辨率很低, 但使得康普顿散射成为研究原子、分子及固体的电子基态有用的工具;

(3) 与研究凝聚态物质的集体激发态 (等离子激发) 以及电子一空穴对的激发相关. 实验方法与第一种类似, 但使 X 射线光子能量和动量与准粒子激发相当. 这类工作成为 X 射线价电子激发非弹性散射.

同步辐射的出现, 以其高准直性、高分辨率 (能量, 动量) 等特征使实验精度大大提高. 目前第三代同步辐射光源的非弹性 X 射线散射实验光束线的能量分辨率可达到几个毫电子伏, 与声子的能量相当, 因此可以通过 X 射线非弹性散射实验直接测量所研究材料 (如氧化物超导体) 的声子色散谱. 同步辐射波长连续可调的特性, 使共振非弹性散射实验成为可能. 另外同步辐射的高亮度无疑有助于非弹性散射实验信噪比的提高.

6.4.2 非弹性 X 射线散射理论基础

非弹性 X 射线运动学描述. 非弹性 X 射线散射实验的运动学原理如图 6.31 所示. 入射 X 射线光子的能量为 $\hbar\omega_1$, 波矢为 $\boldsymbol{k}_1$, 被散射光子能量为 $\hbar\omega_2$, 波矢 $\boldsymbol{k}_2$ 为散射光. 在散射过程中能量为 $\hbar\omega = \hbar(\omega_1 - \omega_2)$, 动量为 $\hbar\boldsymbol{q} = \hbar(\boldsymbol{k}_1 - \boldsymbol{k}_2)$ 转移到散射体系. 只要转移能量远小于入射光子能量 (即 $\omega \ll \omega_1$), 转移的动量 $\boldsymbol{q}$ 可以简单地表示为 $|\boldsymbol{q}| = 2k_1 \sin(\theta/2)$.

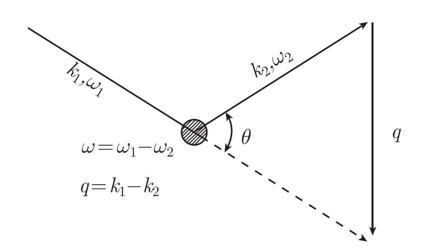


图 6.31 非弹性 X 射线散射

非弹性 X 射线散射实验主要测量二阶偏微分散射截面 $\dfrac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}\omega_2}$ (作为 ω_1 和 $\boldsymbol{q}$ 的函数), 获得散射系统的信息. 由于大多数非弹性散射实验对于转移动量的分辨率并不高, 因此对入射及散射 X 射线一般固定在约 1mrad的立体角即可. 能量分辨率 $\Delta\omega_2/\omega_1$ 与所研究的散射体系的激发态有关, 可以从 10^{-6}(或更高) 到 10^{-3}(甚至更低).

1985 年 Blume 从非相对论极限出发, 电磁场与散射 (电子) 体系的相互作用的哈密顿量由下式给出[35]

$$
\begin{aligned}
\mathscr{H}' = & \underbrace{\frac{\mathrm{e}^2}{2mc^2}\sum_j \boldsymbol{A}^2(\boldsymbol{r}_j)}_{\mathscr{H}_1'} - \underbrace{\frac{\mathrm{e}}{mc}\sum_j \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_j)\cdot\boldsymbol{P}_j}_{\mathscr{H}_2'} - \underbrace{\frac{\mathrm{e}\hbar}{mc}\sum_j \boldsymbol{S}_j\cdot[\nabla\times\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_j)]}_{\mathscr{H}_3'} \\
& \underbrace{-\frac{\mathrm{e}\hbar}{2\,(mc)^2}\frac{\mathrm{e}^2}{c^2}\sum_j \boldsymbol{S}_j\cdot\left[\frac{\partial\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_j)}{\partial t}\times\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_j)\right]}_{\mathscr{H}_4'} \equiv \mathscr{H}_1' + \mathscr{H}_2' + \mathscr{H}_3' + \mathscr{H}_4'
\end{aligned} \tag{6.43}
$$

式中, $\boldsymbol{P}_j$ 和 $\boldsymbol{S}_j$ 分别为动量和自旋算符, 电磁场矢势 $\boldsymbol{A}$ 可由产生和湮灭算符表示

$$
A(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{q},\sigma}\left(\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_q}\right)^{1/2}\left[\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}(\boldsymbol{q}\sigma)c(\boldsymbol{q}\sigma)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} + \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^*(\boldsymbol{q}\sigma)c^+(\boldsymbol{q}\sigma)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}\right] \tag{6.44}
$$

式 (6.43) 中后两项相互作用的哈密顿量与磁性有关 ($\mathscr{H}_3'$ 和 $\mathscr{H}_4'$ 分别对应于自旋与磁场的相互作用和自旋–轨道耦合项). 不考虑磁性时偏微分散射截面可由二阶微扰理论给出

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}\omega_2} = r_0^2\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)\sum_{I,F}\Bigg|\left\langle F\left|\sum_j \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_j}\right|I\right\rangle(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2) \\
-\frac{1}{m}\sum_N\left\{\frac{\left\langle F\left|\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2\cdot\sum_j\boldsymbol{P}_j\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{r}_j}\right|N\right\rangle\left\langle N\left|\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_1\cdot\sum_j\boldsymbol{P}_j\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{r}_j}\right|I\right\rangle}{E_N - E_I - \hbar\omega_1 - \dfrac{1}{2}\mathrm{i}\Gamma_N}\right. \\
\left.+\frac{\left\langle F\left|\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_1\cdot\sum_j\boldsymbol{P}_j\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{r}_j}\right|I\right\rangle\left\langle N\left|\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2\cdot\sum_j\boldsymbol{P}_j\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{r}_j}\right|I\right\rangle}{E_N - E_I + \hbar\omega_2}\right\}\Bigg|^2 \\
\times\,\delta(E_F - E_I - \hbar\omega)
\end{aligned} \tag{6.45}
$$

式中, $|I\rangle$ 及 $|F\rangle$ 分别为散射电子体系的初态和终态, 对应的能态分别为 E_I 和 E_F. $\varGamma_N$ 为能量为 E_N 的中间态 $|N\rangle$ 平均寿命为 τ_N 相关的能量宽度

$$\varGamma_N = \hbar/\tau_N \tag{6.46}$$

式 (6.45) 中绝对值的第一项来自 A^2 项 (式 (6.44)), 而第二项来自 $\boldsymbol{A}_j \cdot \boldsymbol{P}_j$ 项, 当 $\hbar\omega_1 \gg E_I$ 时, $\boldsymbol{A}_j \cdot \boldsymbol{P}_j$ 项可以忽略不计. 但当 $\hbar\omega_1$ 调到满足共振条件时, 则式 (6.45) 中的第二项成为主导作用. 当非共振条件时, 忽略式 (6.45) 中的二级微扰项

$$\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\varOmega\mathrm{d}\omega_2} = \left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\varOmega}\right)_{\mathrm{Th}} \sum_{I,F} \left| \left\langle F \left| \sum_j \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_j} \right| I \right\rangle \right|^2 \delta(E_F - E_I - \hbar\omega) = \left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\varOmega}\right)_{\mathrm{Th}} S(\boldsymbol{q},\omega) \tag{6.47}$$

$S(\boldsymbol{q},\omega)$ 即为动力学结构因子, 它与散射体系的性质有关. 而对电磁场的耦合则由汤姆孙散射截面来表示[32]

$$\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\varOmega}\right)_{\mathrm{Th}} \equiv r_0^2(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_2)^2 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right) \tag{6.48}$$

根据 van Hove 的研究结果, 动力学结构因子 $S(q,\omega)$ 能够表示成另外一种形式, 它更能揭示散射体系的物理本质[36].

$$S(q,\omega) = \frac{1}{2\pi} \int \mathrm{d}t\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} \left\langle I \left| \sum_j \sum_{j'} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_j(t)} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_{j'}(0)} \right| I \right\rangle \tag{6.49}$$

式 (6.49) 描述了不同时间位于 $\boldsymbol{r}_j(t)$ 粒子散射位相的相关性. 在经典极限下它代表了密度相关函数对时间的傅里叶变换, 给出了在同一初态和终态间不同时间散射体系粒子涨落的信息. 散射位相的尺度用 $\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{r}_j$ 来衡量, Platzman 和 Eisenberger[37] 提出了用该项的大小将散射体系分类, 散射体系本身也可以用特征长度 λ_c 来描述. 动力学结构因子 $S(q,\omega)$ 依赖于散射体系的特征长度 λ_c 与转移动量 q 的倒数关系. 如 $\lambda_\mathrm{c} \ll 1/q$, 即 $q\lambda_\mathrm{c} \ll 1$, 这时, 不同粒子散射振幅的相干效应将变得重要, 这主要是体系的集合行为. 但另一方面, 观察到的散射相位的相关关系是在不同时刻得到的, 所以散射实验的结束有赖于转移能量 ω 与体系的特征频率 ω_c. 因此, 如果转移能量 ω 在集体运动模式频率附近, 就可以了解集体运动的一些信息. 当 $q\lambda_\mathrm{c} \gg 1$, 即 $\omega \gg \omega_\mathrm{c}$, 散射振幅之间的平均干涉效应可以忽略不计, 它应反映的是体系的单粒子性质. 更确切地说, 观察单粒子的散射位相是在很短的时间内, 这意味着只要时间标度足够小以至体系的其余部分还来不及分布, 这时得到的就是关于单粒子动量相关的信息. 由此可以根据 q 和 ω 的大小, 粗略地将非弹性 X 射线散射实验分为四类相干非弹性 X 射线散射：

(1) 康普顿散射, $qr_{\mathrm{c}} \gg 1, \hbar\omega \approx E_{\mathrm{c}}$, 其中 E_{c} 为体系的特征能量 (束缚能, 费米能), r_{c} 是粒子间的距离;

(2) 价电子激发的散射, $qr_{\mathrm{c}} \approx 1, \hbar\omega \approx \hbar\omega_{\mathrm{p}}$, 其中 ω_{p} 为自由电子等离子频率;

(3) 内壳层激发 (拉曼散射) 的散射, $qa < 1, \hbar\omega \approx E_{\mathrm{B}}$, 其中 a 为内壳层半径, E_{B} 为束缚能;

(4) 晶格振动 (离子集体振动模式) 的散射, $qd \approx 1, \hbar\omega \approx \hbar\omega_0$, 其中 d 为离子 (晶格) 间的距离, ω_0 为声子频率.

6.5 X 射线磁散射

6.5.1 非共振磁 X 射线散射理论

为了得到磁散射公式在费米黄金规则计算中必须考虑式 (6.43) 的相互作用哈密顿所有项, 其跃迁几率为[35~38]

$$
\begin{aligned}
W &= \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle f\,|\mathscr{H}_1' + \mathscr{H}_4'|\,i\rangle + \sum_c \frac{\langle f\,|\mathscr{H}_2' + \mathscr{H}_3'|\,c\rangle\langle c\,|f\,|\mathscr{H}_2' + \mathscr{H}_3'|\,|\,i\rangle}{E_i - E_c}\right|^2 \delta(E_i - E_f) \\
&= \frac{2\pi}{\hbar}\left|f(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}', \hat{\varepsilon}, \hat{\varepsilon}', \hbar\omega_q, \hbar\omega_q')\right|^2 \delta(E_i - E_f)
\end{aligned} \tag{6.50}
$$

式中, $|i\rangle = |a; \boldsymbol{q}, \lambda\rangle, |f\rangle = |b; \boldsymbol{q}', \lambda'\rangle, E_i = E_a + \hbar\omega_q, E_f = E_b + \hbar\omega_q'$. 设散射体为 N 原子的体系, 并限于考虑弹性散射：$|a\rangle = |b\rangle (E_a = E_b), \hbar\omega_q = \hbar\omega_q' = \hbar\omega$. 这时弹性散射截面为

$$
\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\varOmega} = r_0^2 \left|\left\langle a \middle| \sum_n \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{R}_n} f_n(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}', \hat{\varepsilon}, \hat{\varepsilon}', \hbar\omega \middle| a \right\rangle\right|^2 \tag{6.51}
$$

式中, r_0 为电子的经典半径, 入射 X 射线和散射 X 射线的波矢和后面没有对应分别为 $\boldsymbol{q}$、$\boldsymbol{q}'$, $\hat{\varepsilon}$ 和 $\hat{\varepsilon}'$ 为入射 X 射线和散射 X 射线的偏振 (极化) 单位矢量. 将式 (6.43) 代入式 (6.50), 原子散射振幅 (因子) 可以表示为

$$
\begin{aligned}
& f_n(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}', \hat{\varepsilon}, \hat{\varepsilon}', \hbar\omega) \\
=& \left\langle a \middle| \sum_j \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}_j} \middle| a \right\rangle \hat{\varepsilon}' \cdot \hat{\varepsilon} - \mathrm{i}\frac{\hbar\omega}{mc^2}\left\langle a \middle| \sum_j \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}_j} \boldsymbol{S}_j \middle| a \right\rangle \cdot \hat{\varepsilon}' \times \hat{\varepsilon} \\
& + \frac{1}{m}\sum_c \sum_j \left(\frac{\langle a|[\hat{\varepsilon}' \cdot \boldsymbol{P}_j - \mathrm{i}\hbar(\boldsymbol{q}' \times \hat{\varepsilon}') \cdot \boldsymbol{S}_j]\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}'\cdot\boldsymbol{r}_j}|c\rangle\langle c|[\hat{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{P}_j + \mathrm{i}\hbar(\boldsymbol{q} \times \hat{\varepsilon}) \cdot \boldsymbol{S}_j]\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_j}|a\rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega - \mathrm{i}\Gamma_c/2} \right. \\
& \left. + \frac{\langle b|[\hat{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{P}_j + \mathrm{i}\hbar(\boldsymbol{q} \times \hat{\varepsilon}) \cdot \boldsymbol{S}_j]\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_j}|c\rangle\langle c|[\hat{\varepsilon}' \cdot \boldsymbol{P}_j - \mathrm{i}(\boldsymbol{q}' \times \hat{\varepsilon}') \cdot \boldsymbol{S}_j]\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}'\cdot\boldsymbol{r}_j}|a\rangle}{E_a - E_c - \hbar\omega} \right)
\end{aligned} \tag{6.52}
$$

式中, $\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{q}' - \boldsymbol{q}$ 为散射矢量. 第一项是电荷散射贡献的项, 即熟知的汤姆孙散射.

其微分散射截面 (见式 (5.19))

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=r_0^2\left|\langle a|\sum_j \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}_j}|a\rangle\right|^2(\hat{\varepsilon}'\cdot\hat{\varepsilon})^2=r_0^2\,|F(\boldsymbol{Q})|^2\,(\hat{\varepsilon}'\cdot\hat{\varepsilon})^2 \tag{6.53}$$

式中, $(\hat{\varepsilon}'\cdot\hat{\varepsilon})^2$ 即为极化因子, 文献中常用的坐标取向如图 6.32 所示. 对于汤姆孙散射不同确定偏振态之间的散射的极化因子 (同步辐射情况) 为

$$\begin{cases}(\hat{\varepsilon}'\cdot\hat{\varepsilon})^2=1, & \sigma\to\sigma\\(\hat{\varepsilon}'\cdot\hat{\varepsilon})^2=\cos^2 2\theta, & \pi\to\pi\end{cases} \tag{6.54}$$

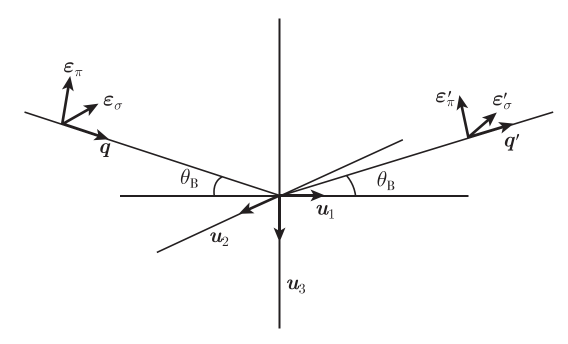


图 6.32 $\hat{\varepsilon}$ 和 $\hat{\varepsilon}'$ 为入射 X 射线和散射 X 射线的极化单位矢量, 它们的 π、σ 分量分别平行或垂直与由 $\boldsymbol{q}$, $\boldsymbol{q}'$ 组成散射平面

但对于常规的实验室光源极化因子为 σ、π 偏振的平均值 $(1+\cos^2 2\theta)/2$. 采用 (σ,π) 基矢和图 (6.32) 中所示 $\boldsymbol{u}_1\boldsymbol{u}_2\boldsymbol{u}_3$ 坐标系的 2×2 矩阵 $\hat{\varepsilon}'\cdot\hat{\varepsilon}$, $\hat{\varepsilon}'\times\hat{\varepsilon}$ 可表示为

$$\begin{aligned}\varepsilon_\sigma&=\varepsilon'_\sigma=-\boldsymbol{u}_2\\\varepsilon_\pi&=-(\cos\theta_\mathrm{B})\boldsymbol{u}_3+(\sin\theta_\mathrm{B})\boldsymbol{u}_1\\\varepsilon'_\pi&=-(\cos\theta_\mathrm{B})\boldsymbol{u}_3-(\sin\theta_\mathrm{B})\boldsymbol{u}_1\end{aligned} \tag{6.55a}$$

$$\hat{\varepsilon}'\cdot\hat{\varepsilon}=\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & \cos 2\theta_\mathrm{B}\end{pmatrix}$$

$$\hat{\varepsilon}'\times\hat{\varepsilon}=\begin{pmatrix}0 & \boldsymbol{u}_1\cos\theta_\mathrm{B}+\boldsymbol{u}_3\sin\theta_\mathrm{B}\\-\boldsymbol{u}_1\cos\theta_\mathrm{B}+\boldsymbol{u}_3\sin\theta_\mathrm{B} & -\boldsymbol{u}_2\sin 2\theta_\mathrm{B}\end{pmatrix} \tag{6.55b}$$

式中, 矩阵对角元与 $\sigma\to\sigma$ 或 $\pi\to\pi$ 散射强度有关, 而非对角元则与 $\sigma\to\pi$ 或 $\pi\to\sigma$ 散射强度有关. 从式 (6.51) 和式 (6.52) 可以估计纯电荷散射与纯磁散射的量级[35,38]

$$\frac{\sigma_\mathrm{mag}}{\sigma_\mathrm{charge}}=\left(\frac{\hbar\omega}{mc^2}\right)^2\frac{N_\mathrm{m}^2}{N^2}\langle S\rangle^2\frac{f_\mathrm{m}^2}{f^2}$$

对于 Fe 原子及 10keV X 射线 $\frac{\sigma_{\rm mag}}{\sigma_{\rm charge}} \sim 4\times10^{-6}\langle S\rangle^2$, 并且由于:

(1) 磁散射比电荷散射在空间分布更弥散, 磁散射因子下降更快, 所以此比值实际上会更小;

(2) $\langle S\rangle$ 仅在低温下接近 1, 在居里温度附近, 则几乎为零.

为了与磁中子散射相比, 磁中子散射的散射截面:

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega'\mathrm{d}E'}\right) = \left(\frac{-1.91\mathrm{e}^2}{mc^2}\right)^2\frac{k'}{k}\left|\left\langle b\middle|\sum_j \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_j}\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar K}\boldsymbol{K}\times\boldsymbol{P}_j\right)+\boldsymbol{K}\times(\boldsymbol{S}_j\times\boldsymbol{K})\middle|a\right\rangle\right|^2 \times\delta\left(E_a-E_b+\frac{\hbar^2k^2}{2m_0}-\frac{\hbar^2k'^2}{2m_0}\right) \tag{6.56}$$

由式 (6.56) 和式 (6.51) 可估算出散射截面之比

$$\frac{I_0^x\sigma_{\rm mag}^x}{I_0^n\sigma_{\rm mag}^n} \cong \frac{1}{4}\left(\frac{\hbar\omega}{mc^2}\right)^2\frac{I_0^x}{I_0^n} \cong \frac{1}{4}\times10^{-4}\frac{I_0^x}{I_0^n} \tag{6.57}$$

通常的中子源通量在样品处约为 10^8 中子数/s, 那么 X 射线就需要约 10^{12} 光子数/s 的通量, 才能给出与约 10^8 中子数/s 相当的磁散射峰.

分别考虑式 (6.52) 远离吸收边 $\hbar\omega \gg (E_c-E_a)$ 和吸收边附近 $\hbar\omega\approx(E_c-E_a)$ 的情况就得到了所谓的非共振和共振散射情况下的原子散射因子. 对于 $\hbar\omega\gg(E_c-E_a)$ 的情况, 非共振 (磁性) 原子散射因子[38]

$$\begin{aligned} f_n^{\rm non-res}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}',\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\boldsymbol{\varepsilon}'},\hbar\omega) &= -\mathrm{i}\frac{\hbar\omega}{mc^2}\left\langle a\middle|\sum_j \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}_j}\left(\frac{\boldsymbol{Q}\times\boldsymbol{P}_j}{\hbar Q^2}\cdot\boldsymbol{A}'+\boldsymbol{S}_j\cdot\boldsymbol{B}'\right)\middle|a\right\rangle \\ &= -\mathrm{i}\frac{\hbar\omega}{mc^2}\left(\frac{1}{2}\boldsymbol{L}(\boldsymbol{Q})\cdot\boldsymbol{A}''+\boldsymbol{S}(\boldsymbol{Q})\cdot\boldsymbol{B}'\right) \end{aligned} \tag{6.58a}$$

式中, A', A'', B' 是与偏振方向相关的矢量, $\boldsymbol{L}(\boldsymbol{Q})$ 和 $\boldsymbol{S}(\boldsymbol{Q})$ 轨道算符的傅里叶变换. 各参变量的定义见下式

$$\begin{aligned} &\boldsymbol{A}' = \hat{\boldsymbol{\varepsilon}'}\times\hat{\boldsymbol{\varepsilon}};\\ &\boldsymbol{A}'' = 2(1-\hat{\boldsymbol{q}}\cdot\hat{\boldsymbol{q}}')\hat{\boldsymbol{\varepsilon}'}\times\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}+(\hat{\boldsymbol{q}}'\times\hat{\boldsymbol{\varepsilon}'})(\hat{\boldsymbol{q}}'\cdot\hat{\boldsymbol{\varepsilon}})-(\hat{\boldsymbol{q}}\times\hat{\boldsymbol{\varepsilon}})(\hat{\boldsymbol{q}}\cdot\hat{\boldsymbol{\varepsilon}'});\\ &\boldsymbol{B}' = \hat{\boldsymbol{\varepsilon}'}\times\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}+(\hat{\boldsymbol{q}}'\times\hat{\boldsymbol{\varepsilon}'})(\hat{\boldsymbol{q}}'\cdot\hat{\boldsymbol{\varepsilon}})-(\hat{\boldsymbol{q}}\times\hat{\boldsymbol{\varepsilon}})(\hat{\boldsymbol{q}}\cdot\hat{\boldsymbol{\varepsilon}'})-(\hat{\boldsymbol{q}}'\times\hat{\boldsymbol{\varepsilon}'})\times(\hat{\boldsymbol{q}}\times\hat{\boldsymbol{\varepsilon}})\\ &\boldsymbol{L}(\boldsymbol{Q}) = \left\langle a\middle|\sum_j \boldsymbol{l}_j\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}_j}\middle|a\right\rangle,\quad \boldsymbol{S}(\boldsymbol{Q}) = \left\langle a\middle|\sum_j \boldsymbol{s}_j\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}_j}\middle|a\right\rangle \end{aligned} \tag{6.58b}$$

采用式 (6.55) 的矩阵可以表示为

$$
\begin{aligned}
&f_n^{\text{non-res}}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}',\hat{\varepsilon},\hat{\varepsilon}',\hbar\omega) = -\mathrm{i}\frac{\hbar\omega}{mc^2}\begin{pmatrix} M_{\sigma\sigma} & M_{\pi\sigma} \\ M_{\sigma\pi} & M_{\pi\pi}\end{pmatrix}\\
&M_{\sigma\sigma} = S_2\sin 2\theta_{\mathrm{B}}\\
&M_{\pi\sigma} = -2\sin^2\theta_{\mathrm{B}}[\cos\theta_{\mathrm{B}}(L_1+S_1)] - S_3\sin\theta_{\mathrm{B}}\\
&M_{\sigma\pi} = 2\sin^2\theta_{\mathrm{B}}[\cos\theta_{\mathrm{B}}(L_1+S_1)] + S_3\sin\theta_{\mathrm{B}}\\
&M_{\pi\pi} = \sin 2\theta_{\mathrm{B}}(2L_2\sin^2\theta_{\mathrm{B}} + S_2)
\end{aligned}
\tag{6.59}
$$

从式 (6.59) 可以看出, 非共振的磁散射振幅仅对 L_1, L_2, 即仅与 $\boldsymbol{Q}$ 垂直的轨道角动量相关; $\sigma\to\sigma$ 散射仅与自旋角动量敏感. 这样可以调整合适的样品方位角 $\hat{\Psi}$, 分别测量轨道角动量和自旋角动量. 另外在磁散射实验中还需有一特殊的晶体分析器进行偏振分析, 其 $\theta_{\mathrm{an}}\approx 45^\circ$ 并可以绕散射光束 $\hat{\boldsymbol{k}}'$ 旋转 (图 6.33).

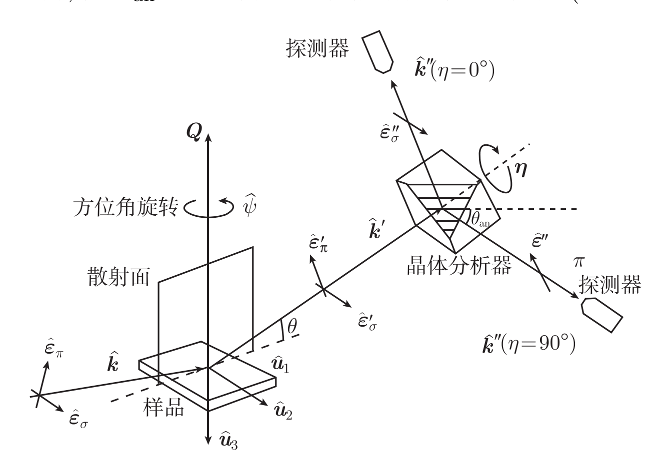


图 6.33　同步辐射磁散射实验示意图

实验需要特殊的晶体分析器进行偏振分析, 其 $\theta_{\mathrm{an}}\approx 45^\circ$ 并可以绕散射光束 $\hat{\boldsymbol{k}}'$ 旋转。当晶体分析器的 $\eta=0^\circ$ 和 $\eta=90^\circ$ 时可以分别测得散射光 $\boldsymbol{\varepsilon}'_\sigma$ 和 $\boldsymbol{\varepsilon}'_\pi$ 偏振分量

与磁 X 射线散射不同, 磁中子散射的极化关系对于自旋磁化密度和轨道磁化密度是相同的. 因此, 磁中子散射不能区别自旋和轨道对总磁矩的贡献.

有关自旋、轨道可以分别测量这一特性已成功的应用到一些简单的过渡族金属氧化物、锕系、扬–泰勒铜化合物及强关联电子体系中. 图 6.34 是 $KCuF_3$ 的例子[39], 在此特例磁矩位于样品平面 (S_3=0). $M_{\sigma\sigma}=S_2\sin 2\theta_{\mathrm{B}}$, $M_{\pi\sigma}=-2\sin^2\theta_{\mathrm{B}}[\cos\theta_{\mathrm{B}}(L_1+S_1)]$, 轨道和自旋角动量可以简单表示为

$$
\frac{L(\boldsymbol{Q})}{S(\boldsymbol{Q})} = \frac{\tan\left(\rho-\dfrac{\pi}{4}\right)}{\sin\theta}\sqrt{\frac{I_{\sigma\sigma}}{I_{\sigma\pi}}} - 1 \tag{6.60}
$$

外推当 $Q=0$, 得到 $\dfrac{\langle L\rangle}{2\langle S\rangle}=0.14\pm0.08$.

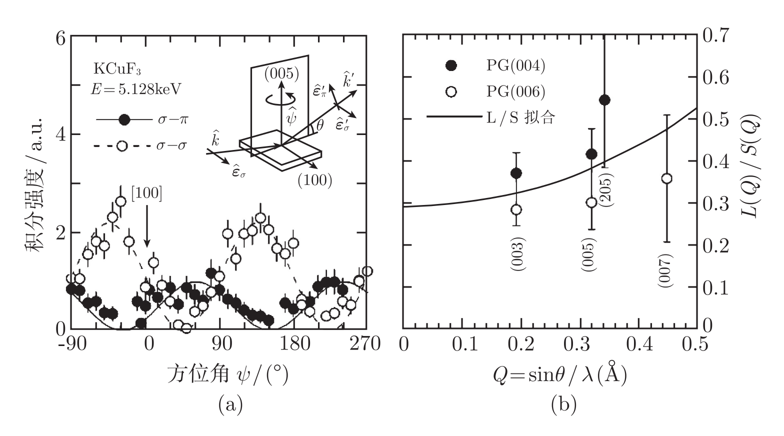


图 6.34　$KCuF_3$ 同步辐射磁散射实验[39]

(a) 是 (005) 衍射峰强度绕方位角的变化规律, $I_{\sigma\sigma}$ 衍射峰强度绕方位角扫描表明自旋磁距位居样品平面并沿 (110) 方向; (b) 表示轨道、自旋比 $\dfrac{L(\boldsymbol{Q})}{S(\boldsymbol{Q})}$ 与 Q 的函数关系, 外推 $Q=0$, 得到 $\dfrac{\langle L\rangle}{2\langle S\rangle}=0.14\pm0.08$

6.5.2　磁共振 X 射线散射[35,38,40]

考虑在 $\hbar\omega\sim E_c-E_a$ 情况, 非共振项的贡献 (式 (6.52) 右边第一、二、四项) 可忽略. 这时

$$
\begin{aligned}
&f_n^{\rm res}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}',\hat{\varepsilon},\hat{\varepsilon'},\hbar\omega)\\
&=\frac{1}{m}\sum_c\sum_j p_a p_a(c)\frac{E_a-E_c}{\hbar\omega}\\
&\quad\times\frac{\langle a|\left[\hat{\boldsymbol{\varepsilon}'}\cdot\boldsymbol{P}_j-\mathrm{i}\hbar(\boldsymbol{q}'\times\hat{\boldsymbol{\varepsilon}'})\cdot\boldsymbol{S}_j\right]\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}'\cdot\boldsymbol{r}_j}|c\rangle\langle c|\left[\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\cdot\boldsymbol{P}_j+\mathrm{i}\hbar(\boldsymbol{q}\times\hat{\boldsymbol{\varepsilon}})\cdot\boldsymbol{S}_j\right]\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_j}|a\rangle}{\hbar\omega-(E_c-E_a)-\mathrm{i}\Gamma_c/2}
\end{aligned}
\tag{6.61}
$$

式中, p_a 和 $p_a(c)$ 分别为各初态 (简并态) 和未占据中间态的统计占据几率. 式 (6.61) 分子中可分为三个不同项[38]:

(1) $(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}'}\cdot\boldsymbol{P}_j)(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\cdot\boldsymbol{P}_j)$ 贡献项. 该项 Hannon 称为 “交换共振项”;

(2) $(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}'}\cdot\boldsymbol{P}_j)((\boldsymbol{q}\times\hat{\boldsymbol{\varepsilon}})\cdot\boldsymbol{S}_j)-((\hat{\boldsymbol{q}}'\times\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}')\cdot\boldsymbol{S}_j)(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\cdot\boldsymbol{P}_j)$ 项, 但它比 Hannon 项要小 $\hbar\omega/mc^2$ 因子, 一般忽略不计;

(3) $\left((\hat{\boldsymbol{q}}'\times\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}')\cdot\boldsymbol{S}_j\right)\left((\boldsymbol{q}\times\hat{\boldsymbol{\varepsilon}})\cdot\boldsymbol{S}_j\right)$ 贡献项. 它仅与自旋有关, 由于其大小与 S^2 成正比, 不会对反铁磁峰有贡献.

因此, 文献都是着重讨论第一项 $\left(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}'}\cdot\boldsymbol{P}_j\right)(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\cdot\boldsymbol{P}_j)$ 的贡献, Hannon 等提出了下述计算公式, 并进行了详细的讨论[40].

$$
\begin{aligned}
&f_n^{\mathrm{res}}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}',\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\boldsymbol{\varepsilon}'},\hbar\omega)\\
&=\frac{1}{m}\sum_c\sum_j p_a p_a(c)\frac{E_a-E_c}{\hbar\omega}\frac{\langle a|\,\hat{\boldsymbol{\varepsilon}'}\cdot\boldsymbol{P}_j\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}'\cdot\boldsymbol{r}_j}\,|c\rangle\,\langle c|\,\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\cdot\boldsymbol{P}_j\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_j}\,|a\rangle}{\hbar\omega-(E_c-E_a)-\mathrm{i}\Gamma_c/2}
\end{aligned}
$$

X 射线磁散射实验是中子散射技术的完善与补充. 应用领域:

(1) 长周期的磁调制结构;

(2) 分别研究自旋和轨道的磁化密度;

(3) 共振效应, 即自旋相关的反常散射, 由于同步辐射能得到比通常的磁散射高 10^4 量级的强度, 因此能够在布拉格峰位置观察到磁散射峰;

(4) 用磁共振的方法研究磁性薄膜的磁性;

6.6 实 验 方 法

6.6.1 同步辐射非弹性 X 射线散射实验方法

同步辐射非弹性 X 射线散射实验在仪器设备方面必须具备下述条件:

(1) 相对散射样品, 动量转移量应该能固定;

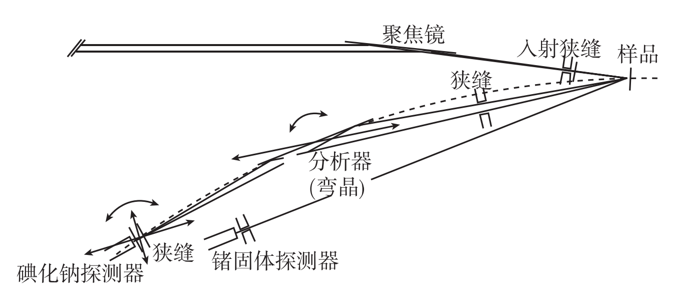
(2) 能量转移量 ω 必须能精确测定, 其精确度应与所研究的散射体系物理信息相匹配;

(3) 散射 X 射线谱分布的测量应该有最低的统计误差, 在最短的时间内获得尽可能高信噪比的实验数据. 而且对于一些特殊实验, 还应该满足下述的实验要求:

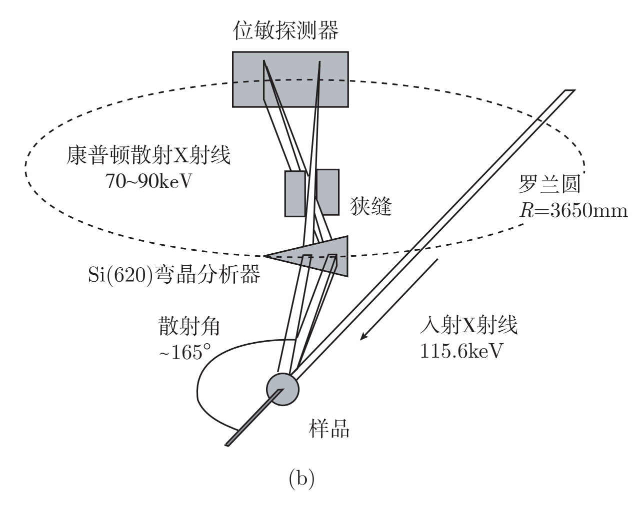
(4) 入射 X 射线的光子能量的精度达到 1eV, 甚至更高;

(5) 入射 X 射线的偏振度应该已知, 而且可控;

(6) 样品物理环境 (如温度、压力、气氛、电磁场等) 可根据研究的特殊目的加以调节.



(a)



(b)

图 6.35　康谱顿散射实验装置

(a) ESRF 上的采用反射式单色、聚焦的 ID15B 非弹性散射谱仪[42]; (b) SPring8 BL08W 光束线 Cauchois 型高能 Compton 谱仪[41]

世界上目前有很多同步辐射实验室, 如 SPring8、NSLS、LURE、HASYLAB、KEK、ESRF 等都有这一类康普顿散射实验装置向用户开放. 最典型的有 SPring8 BL08W 光束线Cauchois 型高能康普顿谱仪[41] 和 ESRF 上的采用反射式单色、聚焦的 ID15B 非弹性散射谱仪[42]. 详见图 6.35.

6.6.2　超高分辨非弹性 X 射线散射实验[43~46]

按示意图 6.3 所示, 应用近布拉格背反射 ($2\theta \sim 180°$) 原则上说可以获得毫电子伏量级的能量分辨率. 1986 年 Dorner 等[47] 报道了在 HASYLAB 的弯铁光源用 13.8 keV的同步辐射 X 射线进行非晶态样品实验, 获得了 57meV 的分辨率. 1987 年 Burkel 等[48~50] 报道了在同步辐射 X 射线非弹性散射谱图中发现了声子峰. 在以后的十多年间, 随着高能量的第三代同步辐射光源陆续投入使用 (如 ESRF、APS 及 SPring-8), 从波荡器出来的 X 射线具有更高的亮度和准直性. 为了达到超高分辨率, 单色器采用近背反射式和多次 (四次) 反射组合形式.

图 6.36 是毫电子伏量级能量分辨率的几种单色器的排布、组合情况[44]. 超高分辨非弹性散射的仪器也作了重大改进, 图 6.37 是 ESRF 光束线 ID28 非弹性散射实验装置的示意图及它的 7m 长探测器臂.

(1) 入射 X 射线能量范围：13 840eV、15 817eV、17 794eV 和 21 747eV;

(2) 光子能量分辨率：7.0meV、5.5meV、3.0meV 和 1.5meV;

(3) 能量转移: 0~200meV;

(4) 动量分辨率: 大致在 0.03nm^{-1} 范围 (控制狭缝宽度还能进一步提高);

(5) 动量转移范围：1∼100 nm^{-1}.

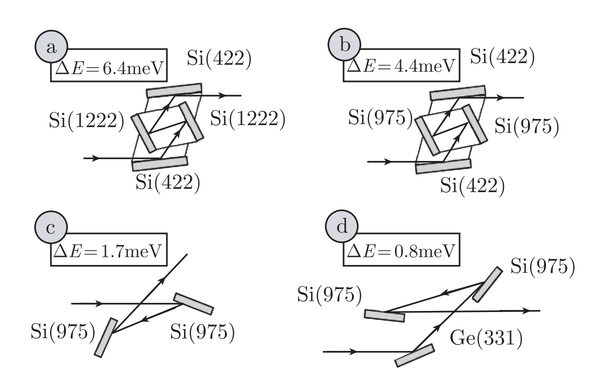


图 6.36　几种 meV 量级能量分辨率单色器的排布、组合情况[44]

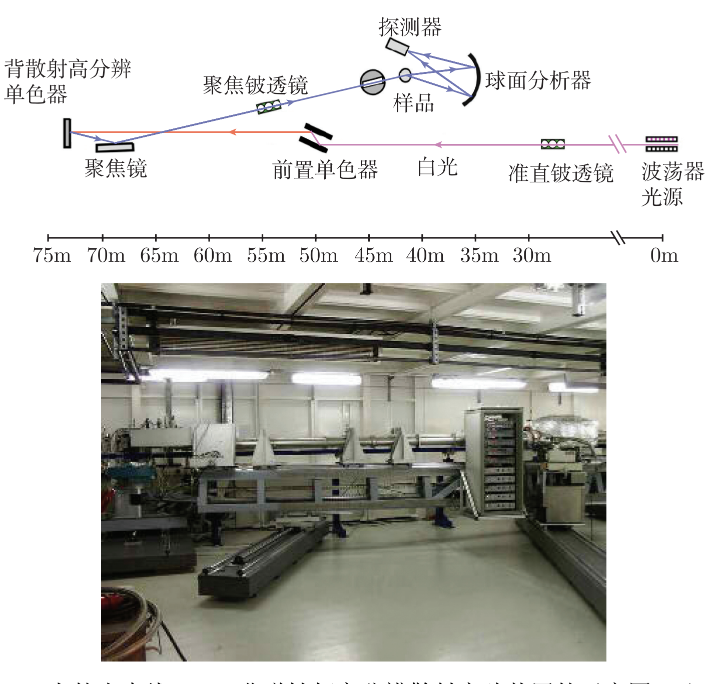


图 6.37　ESRF 上的光束线 ID28 非弹性超高分辨散射实验装置的示意图, 下面为该装置 7 米长的探测器臂现场照片

6.6.3　实验数据分析

1. 非弹性 X 射线散射数据分析

1) 康普顿散射[32,51]

康普顿散射的时间尺度很短暂, 体系的其余部分还来不及进行重新分布的条件下, 二阶偏微分散射截面可采用所谓的脉冲近似(impulse approximation). 在此近

似下, 终态的波函数为平面波 $V^{-1}\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{p}'\cdot\boldsymbol{r}/\hbar)$ 近似, 终态和初态的能量差为相应的自由粒子动能差取代

$$E_{\mathrm{F}}-E_{\mathrm{I}}\approx\frac{\boldsymbol{p}'^2}{2m}-\frac{(\boldsymbol{p}'-\hbar\boldsymbol{q})^2}{2m}=\frac{\hbar\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{p}'}{m}-\frac{\hbar^2\boldsymbol{q}^2}{2m}\tag{6.62}$$

这意味着散射电子的势能由于散射过程的时间极短, 可以假设不变. 因此, 脉冲近似下二阶偏微分散射截面可以表示为

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}\omega_2}&=\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\mathrm{Th}}V^{-1}\sum_{p'}\left|\left\langle\frac{\boldsymbol{p}'}{\hbar}-\boldsymbol{q}|i\right\rangle\right|^2\delta\left(\frac{\hbar\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{p}'}{m}-\frac{\hbar^2\boldsymbol{q}^2}{2m}-\hbar\omega\right)\\&=\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\mathrm{Th}}\frac{1}{(2\pi)^3}\int\mathrm{d}\boldsymbol{p}\rho(\boldsymbol{p})\delta\left(\frac{\hbar^2\boldsymbol{q}^2}{2m}-\frac{\hbar\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{p}}{m}-\hbar\omega\right)\end{aligned}\tag{6.63}$$

式中, $\boldsymbol{p}=\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{q}\hbar$, 二阶偏微分散射截面直接与康普顿线型联系起来了.

$$J(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{q})\equiv\int\mathrm{d}\boldsymbol{p}\rho(\boldsymbol{p})\delta\left(\frac{\hbar^2\boldsymbol{q}^2}{2m}-\frac{\hbar\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{q}}{m}-\hbar\omega\right)\tag{6.64}$$

式 (6.64) 的 δ 函数可按下述方式解释. 能量位移 $\hbar\omega=\hbar^2q^2/2m$ 即是静止电子的康普顿散射位移, 但康普顿位移线被散射电子的有限初始动量增加了一个多普勒位移. 如果 $\hat{\boldsymbol{q}}$ 指向于动量空间的 Z 方向, 则康普顿线型可以写为

$$J(p_z)=\iint\rho(\boldsymbol{p})\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\tag{6.65}$$

在研究金属与合金的电子结构中, 最为重要的问题是了解导电电子或了解电子的动量分布或它们的费米面. 因为几乎是金属与合金的所有物性均由导电电子或价电子所决定. 康普顿散射是研究这一领域的有效方法, 还可以在不同的环境条件下 (温度、压力) 研究金属或合金的电子结构变化. 但这方面研究在过去因 X 射线光源强度不够, 从而工作不多. 主要通过 γ 射线作为主要的研究工具. 高强度同步辐射光源是开展这类研究工作的理想光源. 根据康普顿散射的基本原理, 通过康普顿线型分析, 可以得到密度在动量空间的分布[26]. 动量表象中的波函数 $\chi(\boldsymbol{p})$ 及密度分布函数 $n(\boldsymbol{p})$ 不太常用. 但从量子力学的表象理论很容易理解, 常用的波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 的表象在坐标空间, 而 $\chi(\boldsymbol{p})$ 的表象则是在动量空间. 它们之间的关系通过变换转换

$$\chi(\boldsymbol{p})=\langle\boldsymbol{p}|\psi\rangle=\sum_r\langle\boldsymbol{p}|\boldsymbol{r}\rangle\langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle\equiv\int\psi(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\tag{6.66}$$

与此类似, 电子密度的动量分布函数即为电子密度 (坐标空间)$\rho(\boldsymbol{r})$ 的傅里叶变换.

总的说来, 原子中的所有电子都对康普顿散射线型有贡献, 但由于芯电子的紧束缚特性, 动量密度的分布比较宽, 因此在康普顿线型峰值区附件价电子的贡献就

可以被分离出来. 高分辨康普顿线型测量的优点在于对样品的结晶度及纯度不高的样品, 也能在较宽的温度范围内研究, 因此它可以作为其他动量密度和费米面研究的实验方法的补充.

2) 同步辐射 X 射线–声子非弹性散射谱

由于人们的不断努力, 非弹性散射实验的能量分辨率大幅度地提高. 从 20 世纪 80 年代末的 50meV 提高到 20 世纪末的 1meV 水平. 由于可以从第一性原理出发进行能带结构和晶格动力学的计算, 因此, 金刚石晶体作为从头计算和实验结果比较理想的样品. 最引人注目的是同步辐射实验所用样品的体积为 $5\times10^{-2}\text{mm}^3$, 仅是中子散射实验所用样品体积的百万分之一.

X 射线与声子的非弹性散射与相干的非弹性中子散射相似能提供系统晶格动力学的信息. 这一思想早已被 Joynson[52] 和 Walker[53] 的实验证实. 在绝热近似下高速运动的电子可以瞬时跟随着核的运动. 这样核的低频振动, 即声子将引起系统的电子密度振动. 这就是说, 在绝热近似下, 非弹性 X 射线散射与中子散射一样, 可以提供有关离子 (原子实) 系统的集体激发的信息. 但这一类实验需要有较高的能量分辨率, 一般要好于 10meV, 对于入射 X 射线的光子能量 15keV, 则相对能量分辨率要 $\Delta\omega_2/\omega \approx 6.67\times10^{-7}$ 量级. 与中子散射相反, X 射线散射实验的能量转移量ω与动量转移量 $\boldsymbol{q}$ 耦合关联 “极弱”, 因此 $\boldsymbol{q}$-ω 谱空间很宽的范围, 如用中子散射, 这些区域则是达不到的. 例如, 对于能量转移为 100meV, 而与此耦合的动量转移接近零的范围. 离子系统激发 (声子) 引起 X 射线散射的微分散射截面与式 (6.47) 和式 (6.48) 类似, 其结构动力学结构因子为

$$S(Q,Q,j) = G(Q,Q,j)\cdot F(\omega,T,Q,j) \tag{6.67}$$

式中, $G(Q,Q,j)$ 和 (ω,T,Q,j) 分别等于

$$G(Q,Q,j) = \left|\sum_{d}^{\text{Unitcell}} f_d(Q)\mathrm{e}^{-W_d}[\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{e}_d(\boldsymbol{Q},j)]M_d^{-1/2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}Q\cdot d}\right|^2 \tag{6.68a}$$

$$F(\omega,T,Q,j) = \frac{\langle n\rangle + 1/2 \pm 1/2}{\omega_{Q,j}}\cdot\delta(\omega\mp\omega_{Q,j}) \tag{6.68b}$$

2. X 射线磁共振散射理论[40,54,55]

1) 基本的理论框架

Hannon 等[40] 对磁 X 射线共振散射理论作了系统的工作, 考虑到磁 2^L 极的贡献比电 2^L 极的贡献小 $(\hbar\omega/mc^2)$, 所以主要贡献来自电 2^L 极的共振, 其相干散射振幅为

$$f_{EL}^{\text{res}}(\omega) = 4\pi\lambda f_{\mathrm{D}}\sum_{M=L}^{L}[\hat{\boldsymbol{\varepsilon}'}^{*}\cdot\boldsymbol{Y}_{LM}^{(e)}(\hat{\boldsymbol{k}'})\boldsymbol{Y}_{LM}^{(e)*}(\hat{\boldsymbol{k}'})\cdot\hat{\varepsilon}]F_{LM}^{(e)}(\omega) \tag{6.69}$$

式中, $\boldsymbol{Y}_{LM}^{(e)}(\hat{\boldsymbol{k}})$ 为矢量球谐函数 (vector spherical harmonics)[56], 共振的强度由因子 $F_{LM}^{(e)}(\omega)$ 决定, 而 $F_{LM}^{(e)}(\omega)$ 则由散射原子的性质所决定

$$F_{LM}^{(e)}(\omega) = \sum_{\alpha,\eta} \left(\frac{p_\alpha p_a \Gamma_x(\alpha M\eta, EL)/\Gamma(\eta)}{x(\alpha,\eta) - i} \right) \tag{6.70}$$

式中, η 表示磁性离子的激发态; α 为初始态 (基态). P_α 为初始态占据的几率, $P_\alpha(\eta)$ 为由 α 态到终态的跃迁几率, Γ_x/Γ 为由纯电 2^L 极导致的纯激发态的辐射衰减的线宽与总的 (包括所有过程：如俄歇衰减、辐射及振幅的衰减过程等) 线宽之比. $\Gamma_x(\alpha M\eta, EL)$ 的 kr 最低级展开式为

$$\Gamma_x(\alpha M\eta, EL) = 8\pi \left(\frac{e^2}{\lambda}\right) \left(\frac{L+1}{L}\right) \left| \left\langle \alpha \middle| \sum_j j_L(kr_j) Y_{LM}(\hat{\boldsymbol{r}}_i) \middle| \eta \right\rangle \right|^2 \tag{6.71}$$

$\Gamma_\alpha(\eta)$ 典型值为 $1 \sim 10\text{eV}$, 最后 $x(\alpha,\eta) = \dfrac{[\varepsilon(\eta) - \varepsilon(\alpha) - \hbar\omega]}{\Gamma(\eta)/2}$, 是以半共振宽度为单位的偏离共振条件的偏离度. 式 (6.69) 中的矢量球谐函数与极化矢量的点积可以表示为[54]

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \boldsymbol{Y}_{LM}^{(e)}(\hat{\boldsymbol{k}}) = \left(\frac{4\pi(2L+1)}{3(L+1)}\right)^{1/2} \sum_{\mu=-1}^{1} C(1L-1, \mu\ M-\mu) Y_{L-1,M-\mu}(\hat{\boldsymbol{k}}) Y_{1,\mu}(\hat{\varepsilon}) \tag{6.72}$$

式中, $C(1L-1, \mu\ M-\mu)$ 为Clebsch-Gordan系数; $Y_{1,\mu}(\hat{\varepsilon})$ 为球谐函数.

2) 电偶极跃迁(E1)

电偶极跃迁通常在磁共振散射中占主要分量, 也最容易计算, 如 Ho 的 L_{III} 吸收边的 $2\text{P}_{3/2} \to 5\text{d}_{1/2}$ 跃迁对 $L = 1$, $M = \pm 1$, 式 (6.72) 中的Clebsch-Gordan系数仅当 $\mu = \pm 1$ 不为零, 所以有

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \boldsymbol{Y}_{1\pm1}^{(e)}(\hat{\boldsymbol{k}}) = \sqrt{2\pi} \cdot \langle 11, 00|11\rangle Y_{00}(\hat{\boldsymbol{k}}) Y_{1\pm1}(\hat{\varepsilon}) = \sqrt{2\pi}\sqrt{3/4\pi}\sqrt{3/8\pi}(\mp)\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\varphi}\sin\theta \tag{6.73}$$

式中, 球谐函数 $Y_{00}, Y_{1\pm1}$, 可利用公式：$Y_{00} = \dfrac{1}{\sqrt{4\pi}}$, $Y_{10} = \sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\cos\theta$, $Y_{1\pm1} = \pm\sqrt{\dfrac{3}{8\pi}}\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\varphi}\sin\theta$

$$\begin{aligned} \left[\hat{\boldsymbol{\varepsilon}'}^* \cdot \boldsymbol{Y}_{1\pm1}^{(e)}(\hat{\boldsymbol{k}'}) \boldsymbol{Y}_{1\pm1}^{(e)^*}(\hat{\boldsymbol{k}}) \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\right] &= (\mp)^2 \left(\frac{3}{16\pi}\right) \sin\theta' \sin\theta \mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}(\varphi'-\varphi)} \\ &= \left(\frac{3}{16\pi}\right) \sin\theta' \sin\theta \left[\cos(\varphi'-\varphi) \pm \mathrm{i}\sin(\varphi'-\varphi)\right] \end{aligned} \tag{6.74}$$

使磁矩沿着 $\hat{\boldsymbol{z}}_n$ 轴, 则有

$$\hat{\boldsymbol{z}}_n \cdot (\hat{\boldsymbol{\varepsilon}'} \times \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}) = \begin{pmatrix} \hat{\boldsymbol{i}} & \hat{\boldsymbol{j}} & \hat{\boldsymbol{k}} \\ \sin\theta' \cos\varphi' & \sin\theta' \sin\varphi' & \cos\theta' \\ \sin\theta \cos\varphi & \sin\theta \sin\varphi & \cos\theta \end{pmatrix} \cdot \hat{\boldsymbol{z}}_n = -\sin\theta' \sin\theta \sin(\varphi' - \varphi) \tag{6.75}$$

$$\begin{aligned} \hat{\boldsymbol{\varepsilon}'} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} &= \sin\theta' \sin\theta (\cos\varphi \cos\varphi' + \sin\varphi \sin\varphi') + \cos\varphi \cos\varphi' \\ &= \sin\theta' \sin\theta \cos(\varphi' - \varphi) + \cos\varphi \cos\varphi' \\ &= \sin\theta' \sin\theta \cos(\varphi' - \varphi) + (\hat{\boldsymbol{\varepsilon}'} \cdot \hat{\boldsymbol{z}}_n)(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \hat{\boldsymbol{z}}_n) \end{aligned} \tag{6.76}$$

所以

$$\sin\theta' \sin\theta \cos(\varphi' - \varphi) = \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}' \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} - (\hat{\boldsymbol{\varepsilon}'} \cdot \hat{\boldsymbol{z}}_n)(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \hat{\boldsymbol{z}}_n)$$

最后将式 (6.75) 和式 (6.76) 的结果代入式 (6.74) 得到

$$\left[\hat{\boldsymbol{\varepsilon}'}^* \cdot \boldsymbol{Y}_{1\pm1}^{(e)}(\hat{\boldsymbol{k}'}) \boldsymbol{Y}_{1\pm1}^{(e)*}(\hat{\boldsymbol{k}}) \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\right] = \left(\frac{3}{16\pi}\right) \left[\hat{\boldsymbol{\varepsilon}'} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \mp \mathrm{i}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}'} \times \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}) \cdot \hat{\boldsymbol{z}}_n - (\hat{\boldsymbol{\varepsilon}'} \cdot \hat{\boldsymbol{z}}_n)(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \hat{\boldsymbol{z}}_n)\right] \tag{6.77}$$

同理, 对于 $L = 1, M = 0$, 式 (6.73) 中仅当 $\mu = 0$, 不为零.

$$\begin{aligned} \left[\hat{\boldsymbol{\varepsilon}'}^* \cdot \boldsymbol{Y}_{10}^{(e)}(\hat{\boldsymbol{k}'}) \boldsymbol{Y}_{10}^{(e)*}(\hat{\boldsymbol{k}}) \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\right] &= 2\pi \left[Y_{10}(\hat{\boldsymbol{k}})\right]^2 \cdot Y_{10}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}') Y_{10}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}) \\ &= \left(\frac{3}{8\pi}\right) \cos\theta \cos\theta' = \frac{3}{8\pi} (\hat{\boldsymbol{\varepsilon}'} \cdot \hat{\boldsymbol{z}}_n)(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \hat{\boldsymbol{z}}_n) \end{aligned} \tag{6.78}$$

合并式 (6.77) 和式 (6.78), 并将结果代入式 (6.69), 得到

$$f_{n\ E_1}^{(\mathrm{XRES})} = \left[(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}'} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}) F^{(0)} - \mathrm{i}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}' \times \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}) \hat{\boldsymbol{z}}_n F^{(1)} + (\hat{\boldsymbol{\varepsilon}'} \cdot \hat{\boldsymbol{z}}_n)(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \hat{\boldsymbol{z}}_n) F^{(2)}\right] \tag{6.79}$$

式中, $F^{(0)}$、$F^{(1)}$ 和 $F^{(2)}$ 分别为

$$F^{(0)} = (3/4k)[F_{11} + F_{1-1}] \tag{6.80a}$$

$$F^{(1)} = (3/4k)[F_{11} - F_{1-1}] \tag{6.80b}$$

$$F^{(2)} = (3/4k)[2F_{0-} F_{11} - F_{1-1}] \tag{6.80c}$$

3) 电四极跃迁(E2)

与 6.6.3 节类似, 考虑电四极跃迁对磁共振散射的贡献. 如 HoL_{III} 吸收边的 $2\mathrm{P}_{3/2} \rightarrow$ 4f 跃迁. 虽然它比偶极跃迁弱得多, 但很有意义. 例如, 在非公度的反铁磁材料中, 电四极项可以产生另外两个高次谐波的共振项. $L = 2$ 的情况比 $L = 1$ 的

情况复杂得多, 一共有 13 项铁磁矩的阶数, 可以分为 5 种. 限于篇幅感兴趣的读者可参见 Hill 等的论文[40,54]. 下面介绍两个磁共振衍射的计算实例

A. 平面螺旋结构 (basal-plane spiral anti-ferromagnet)

这种结构出现在 Ho、Tb 和 Dy 金属中, 在 ab 平面上形成铁磁面. 但磁矩的方向在每层都不一样, 从而形成了沿 c 轴的螺旋结构, 这时调制矢量沿着 $(0,0,l)$, 磁矩可取下述形式

$$\hat{\boldsymbol{z}}_n = \cos(\boldsymbol{\tau}\cdot\boldsymbol{r}_n)\boldsymbol{u}_1 + \sin(\boldsymbol{\tau}\cdot\boldsymbol{r}_n)\boldsymbol{u}_2 \tag{6.81}$$

$$M_{E1}^{\mathrm{XRES}} = \sum_n \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}_n) f_{n\ E_1}^{\mathrm{XRES}} \tag{6.82}$$

将式 (6.81) 代入式 (6.82) 不难得到[55]

$$\begin{aligned}\left.\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\varOmega}\right|_{E1}^{\mathrm{XRES}} &= \frac{1}{4}\left[F^{(2)}\right]^2\delta(\boldsymbol{Q}-\boldsymbol{G}) + \frac{1}{4}\cos^2\theta\left[F^{(1)}\right]^2\delta(\boldsymbol{Q}-\boldsymbol{G}\pm\boldsymbol{\tau})\\ &\quad + \frac{1}{16}(1+\sin^2\theta)\left[F^{(2)}\right]^2\delta(\boldsymbol{Q}-\boldsymbol{G}\pm 2\boldsymbol{\tau})\end{aligned} \tag{6.83}$$

B. 锥面螺旋结构(c-axis conical spiral)

这种结构在 Ho 和 Er 的低温时出现. 在这一种情况下

$$\hat{\boldsymbol{z}}_n = \sin\alpha\cos(\boldsymbol{\tau}\cdot\boldsymbol{r}_n)\boldsymbol{u}_1 + \sin\alpha\sin(\boldsymbol{\tau}\cdot\boldsymbol{r}_n)\boldsymbol{u}_2 + \cos\alpha(\boldsymbol{\tau}\cdot\boldsymbol{r}_n)\boldsymbol{u}_3 \tag{6.84}$$

为简单起见, 仅考虑 $\sigma\to\pi$ 的偶极散射, 这时有[54]

$$\begin{aligned}f_{n\ E_1}^{\sigma\to\pi} &= -\mathrm{i}\cos\alpha\sin\theta F^{(1)} + [(\mathrm{i}\cos\theta\sin\alpha)/2]\,(F^{(1)}\mp\cos\alpha F^{(2)})\exp(\pm\mathrm{i}\boldsymbol{\tau}\cdot\boldsymbol{r}_n)\\ &\quad\mp\left[(\mathrm{i}\sin\theta\sin^2\alpha)/4\right]F^{(2)}\exp(\pm\mathrm{i}2\boldsymbol{\tau}\cdot\boldsymbol{r}_n)\end{aligned} \tag{6.85}$$

式 (6.83) 和式 (6.85) 中的 $F^{(1)}$ 和 $F^{(2)}$ 由式 (6.80b) 和式 (6.80c) 定义.

6.6.4 应用实例

1. 康普顿散射和磁康普顿散射研究材料的电子及磁结构

1) 同步辐射康普顿散射研究六方结构 I_{h} 冰内能[57]

水是人类生存的重要资源, 作为水的凝聚态冰同样也引起了大家的兴趣, Kuns 早在 1983 年就用中子衍射研究了六方结构 I_{h} 冰的晶体结构. Nygård 最近的研究工作基于康普顿散射实验上测定了 I_{h} 冰的内能及比热. Epstein 早在 30 多年前就提出了电子动能与各向同性的康普顿线性的关系为[58]

$$\langle T_e\rangle = 3\int_0^\infty q^2 J(q)\mathrm{d}q \tag{6.86}$$

注意到核运动对康普顿线形影响很小, 并且实验是在等压条件下进行的, 他们认为

$$H^{\mathrm{Config}} \approx -\langle T_e\rangle \tag{6.87}$$

Nygård 等的实验在 Spring-8 的 BL08W 光束线、实验站上进行, 实验结果如图 6.38 所示. 结果表明在 100K 以上焓与温度呈线性关系图 6.38(b) 和图 6.38(c), 由此得到等压比热

$$c_p^{\mathrm{Config}}=\left(\frac{\partial H^{\mathrm{Config}}}{\partial T}\right)_p=0.44\pm0.11[(J/(g\cdot K)] \tag{6.88}$$

从实验得到的这些基本参数无疑是对一些分子动力学理论模型的计算结果进行评估是很重要的.

2) 用磁康普顿散射研究 $La_{2-2x}Sr_{1-x}Mn_2O_7$ 锰化合物的 E_g 轨道[59]

巨磁阻 (CRM) 材料的物理机制是当前凝聚态物理最引人注目的课题之一. 在解释巨磁阻的反常输运和磁行为时比较重视其轨道自由度. 而双交换模型则考虑了自旋自由度用来解释巨磁阻现象. 然而越来越多的实验结果表明晶格自由度通过 Jahn-Teller 效应强烈地与轨道相耦合. Akihisa Koizumi 等的研究则是通过同步辐射磁康普顿散射得到 E_g 型轨道的态密度分布.

与式 (6.65) 类似, 对于磁性康普顿散射在脉冲近似下, 其微分散射截面与康普顿线形 $J(p_z)$ 和磁康普顿线形 $J_{\mathrm{mag}}(p_z)$ 呈线性关系

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial\omega}\propto\left[|A|^2J(p_z)+2\mathrm{Im}(A*B)J_{\mathrm{mag}}(p_z)\right] \tag{6.89}$$

式中, A 为与电荷散射相关的矩阵元, 而 B 则为沿磁化方向的与自旋相关的矩阵元. 式 (6.89) 中康普顿线形和磁康普顿线形函数由下式给出

$$J(p_z)=\int\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\left(\sum_i|\phi_{i\uparrow}(\boldsymbol{p})|^2+\sum_i|\phi_{i\downarrow}(\boldsymbol{p})|^2\right) \tag{6.90a}$$

$$J_{\mathrm{mag}}(p_z)=\int\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\left(\sum_i|\phi_{i\uparrow}(\boldsymbol{p})|^2-\sum_i|\phi_{i\downarrow}(\boldsymbol{p})|^2\right) \tag{6.90b}$$

实验样品为单晶样品, 同步辐射磁康普顿散射实验在 Spring8 BL08W 光束线、站进行. 来自椭圆多级 Wiggler 插入件光源, 经单色为 271keV 入射圆偏振 X 射线入射到样品上. 散射角为 178.5° 的散射 X 射线由 10 元锗固体探测器进行能量分析、记录. 主要实验结果如图 6.38 所示. 实验曲线用下式拟合:

$$\int\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\left(\sum_i 3\left|\tilde{\phi}_{t_{2g}}(\boldsymbol{p})\right|^2+(1-x)f\sum_i\left|\tilde{\phi}_{e_{x^2-y^2}}(\boldsymbol{p})\right|^2\right.$$
$$\left.+(1-x)(1-f)\sum_i\left|\tilde{\phi}_{e_{3z^2-r^2}}(\boldsymbol{p})\right|^2\right) \tag{6.91}$$

式中, f 为拟合参量表示 $e_{x^2-y^2}$ 轨道的份额. 拟合结果也在图 6.39 中标出.

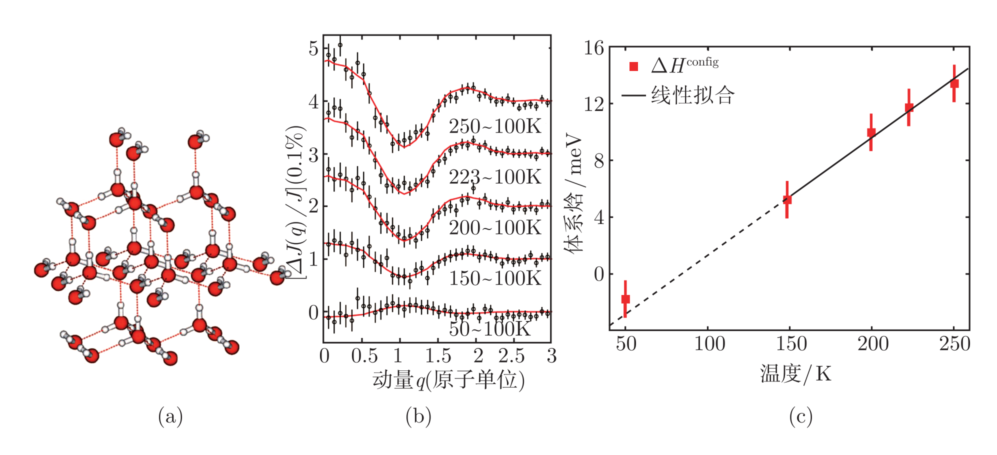


图 6.38　同步辐射 Compton 散射研究六方结构 I_{h} 冰内能[57]

(a) 六方结构 I_{h} 冰的晶体结构; (b) 不同温度下的 Compton 线形, 以 100K 的线形作为参照; (c) 由图 (b) 导得的体系焓与温度的线性关系

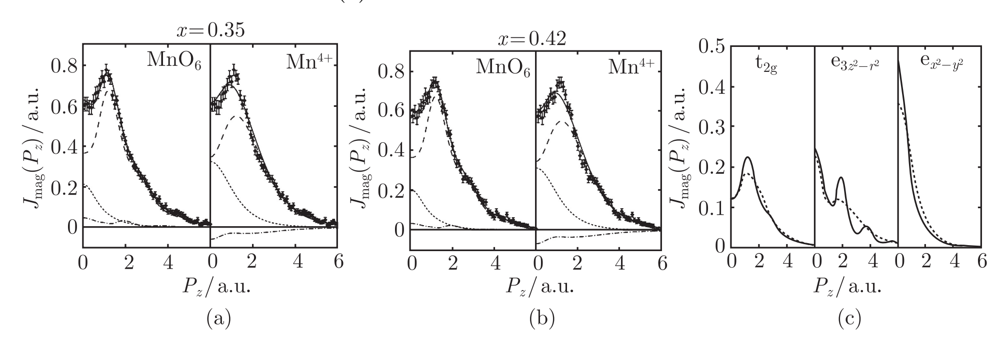


图 6.39　用磁 Compton 散射研究 $La_{2-2x}Sr_{1-x}Mn_2O_7$ 锰化合物的 E_{g} 轨道[39]

(a) 单晶 $La_{2-2x}Sr_{1-x}Mn_2O_7$ 组分 $x = 0.35$ 沿 (001) 方向 MnO_6 和 Mn^{4+} 磁 Compton 散射; (b) 单晶 $La_{2-2x}Sr_{1-x}Mn_2O_7$ 组分 $x = 0.42$ 沿 (001) 方向 MnO_6 和 Mn^{4+} 磁 Compton 散射; (c) MnO_6(实线) 和 Mn^{4+}(虚线) 不同轨道的磁 Compton 散射线形理论计算值

通过理论拟合可以分离两类 E_{g} 轨道 ($\mathrm{e}_{x^2-y^2}$ 和 $\mathrm{e}_{3z^2-r^2}$) 对布居数的贡献, 磁康普顿线形必须应用锰和氧的 E_{g} 轨道杂化效应才能解决. 结果表明 E_{g} 轨道的主要特征是 $E_{x^2-y^2}$ 每格位的布居数几乎为常数; 而另一 E_{g} 轨道 $\mathrm{e}_{3z^2-r^2}$ 的布居数随 x 增加而减少.

2. 同步辐射磁性 X 射线散射应用[38,60]

同步辐射由于其高亮度, 具有确定的偏振特性非常适合于进行非共振磁性 X 射线散射. 可以分别得到轨道及自旋磁矩, 参见式 (6.59). 另一方面同步辐射的波长连续可调, 也可以来进行共振磁性 X 射线散射. 由于吸收边是元素分辨的, 当材料中有两种以上的磁性原子构成的磁性子晶胞时, 用共振磁性 X 射线散射特别有

效. 图 6.40 所示是 $CeFe_2$ 掺 Co 的非线形结构[60], 含铁的子晶格可以通过将入射 X 射线调到 Fe 的 K 吸收边来研究; 而含 Ce 的子晶格则可以通过将入射 X 射线调到 Ce 的 L_3 吸收边来研究.

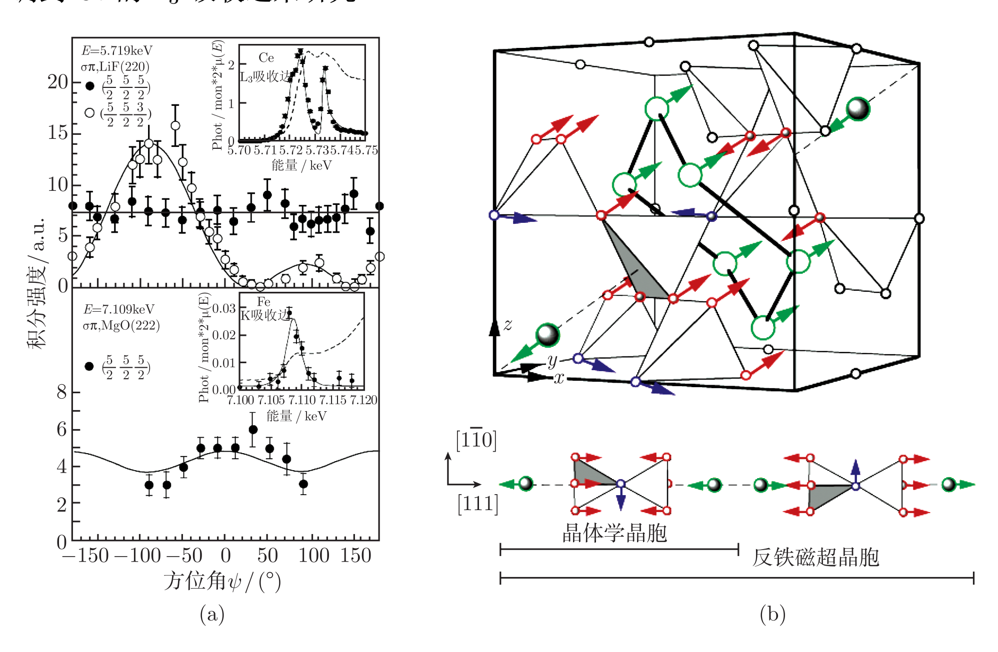


图 6.40 $CeFe_2$ 掺 $CoCe(Co_{0.07}Fe_{0.93})_2$ 的非线形结构的磁性 X 射线共振散射研究[60]
(a) 分别将入射 X 射线调到 Fe 的 K 吸收边和 Ce 的 L_3 吸收边来研究含 Fe 和 Ce 的子晶格结构; (b) 磁性 X 射线共振散射结合中子散射研究的结构模型

对过渡金属氧化物, 除了前面所述的磁散射有序外, 在很多情况下, 还需用轨道自由度的特性来表征, 这对研究复杂体系的基态性质很关键. Goodenough[61] 在 50 多年前就认识到含有过渡金属钙钛矿结构的 3d 轨道通过John-Teller效应引发的结构畸变, 解除了 E_g 轨道的二重简并性, 而占据的 $3d_{3z^2-r^2}$ 型轨道则形成取向有序的反铁电排列 (图 6.41). 从理论上这类有序是可通过 X 射线散射观察到的, 但实际上由于电荷分布的各向异性仅占每个电子 (平均) 有效份额很小一部分, 导致了观察到的散射信号很弱. 直到 20 世纪末应用同步辐射, 将 X 射线光子能量调到过度金属元素的 K 吸收边, 则大大增强了散射信号[62~64].

$LaMnO_3$ 样品的轨道有序的超晶格衍射峰和 X 射线光子能量的关系如图 6.42 所示. 从图 6.42(a) 可看到, Mn 的 K 边的 $1s \leftrightarrow 4p$ 偶极跃迁共振峰. 实验现象的解释可以归因于轨道有序产生的 $4p_{x,y,z}$ 轨道能级分裂, 这些能级出现在类似式 (6.61) 的分母中. 在 Mn^{3+} 轨道有序态这些不同 ($n = 1$ 或 $n = -1$) 分裂能级轨道在空间分布是有序的 (图 6.41(c)). 当样品绕方位角旋转时其相应的衍射峰强度

呈现出 Ψ =0° →180° 对称性, 充分表明了轨道空间分布有序的二重轴对称性 (图 6.42(b)).

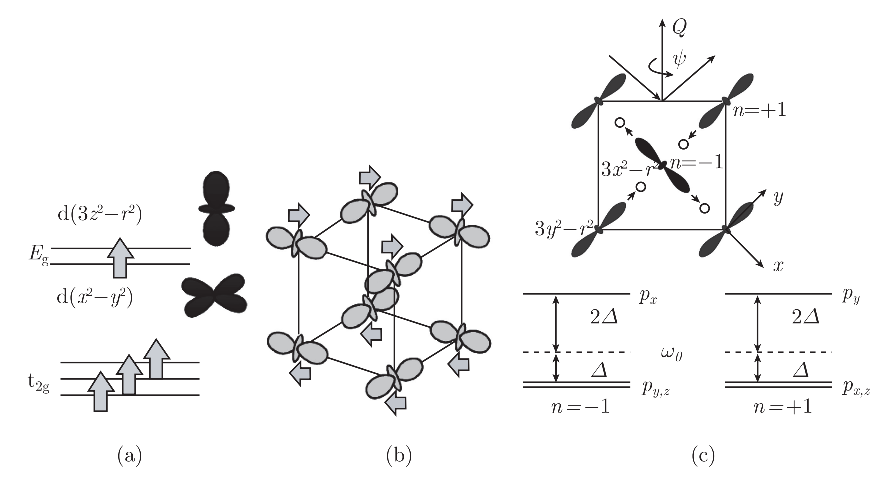


图 6.41　$LaMnO_3$ 中的轨道自由度

(a) Mn^{3+} 具有高自旋 $t_g^3e_g^1$, E_g 轨道只有一个电子具有自由度; (b) $LaMnO_3$ 中的轨道自由度, 箭头表示自选方向; (c) $LaMnO_3$ 中的 Mn^{3+} 的 $3d_{3z^2-r^2}$ 和 $4p_{x,y,z}$ 轨道的轨道有序

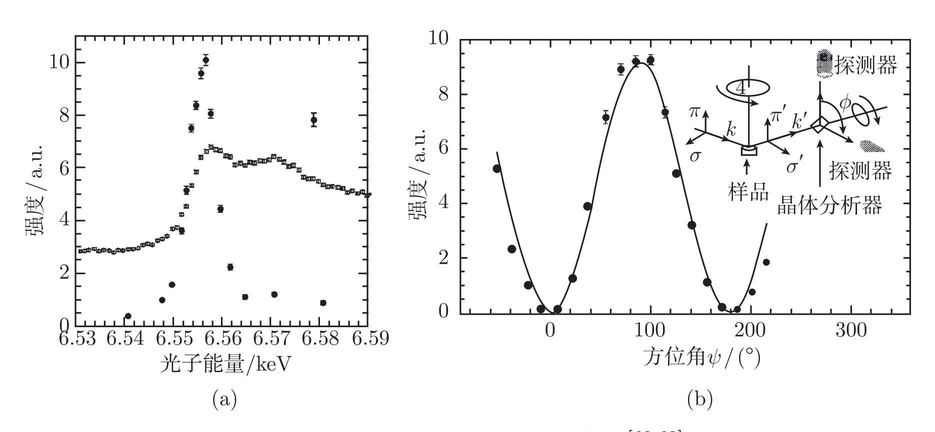


图 6.42　$LaMnO_3$ X 射线共振实验[62,63]

(a) $LaMnO_3$ 单晶 10.0K, K 吸收边 (6.55keV) 附近 (300) 超晶格的 π' 偏振 X 射线散射与光子能量的曲线，实点表示积分强度空圆数据表示所测的荧光信号; (b) 室温下 (300) 衍射峰积分强度绕方位角 Ψ 变化关系，$\Psi=0$ 对应于样品 c 轴垂直于衍射平面. 衍射积分强度与 Ψ 扫描变化关系呈 $\Psi=0° \to 180°$ 周期显示了图 6.41(c) 所示的轨道有序。实验中衍射偏振是 $\sigma \to \pi$

除了以上讨论的偶极跃迁的情况, Fabrizio 等[65,66] 提出了四极矩跃迁机理, 不久这种散射在 VO 样品上观察到了[67].

3. 同步辐射超高分辨非弹性 X 射线散射应用[32,43,44]

超导材料是用超高分辨非弹性 X 射线散射研究最多的样品之一, 其主要原因可以追溯到超导的传统 BCS 理论模型, 他们认为电 - 声子相互作用导致库珀对的形成. 另外以铜氧化合物为代表的一批强相关复杂体系的高温超导体的超导机理探索和研究, 也促使广大科研工作者对这些样品进行理论及实验上的声子谱研究. 与非弹性中子散射技术相比, 同步辐射超高分辨非弹性 X 射线散射有以下几方面的优越特性:

(1) 光子能量 (20keV) 远远大于实验中转移的能量 (1~200 meV), 能量与动量互为分离的;

(2) 能量分辨率与转移的能量无关;

(3) 可以用微克量级的小样品进行实验;

(4) 几乎无内秉背低;

(5) 简单且较高的动量分辨率.

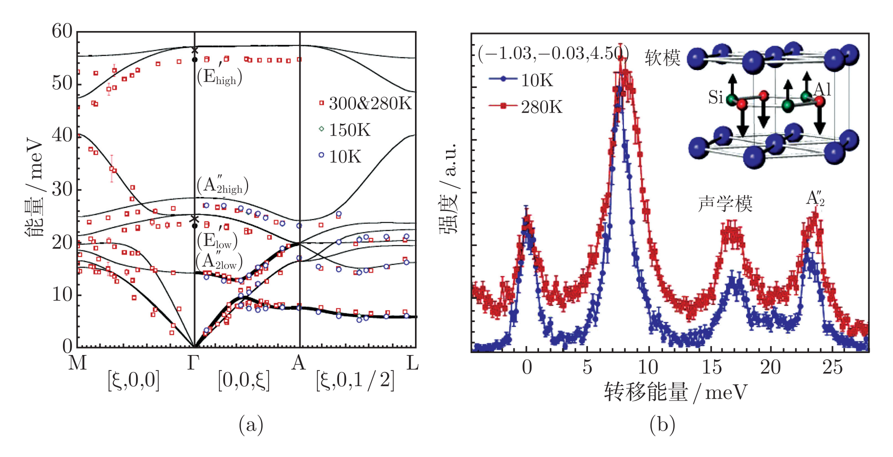


图 6.43 CaAlSi 单晶样品用非弹性 X 射线散射实验结果[69]

(a) 测得的声子色散谱 + 局域电子密度近似从头计算;

(b) “A” 处的实验谱线，插图是 “软模” 的振动模式

在日本 Spring BL35XU 光束线、实验站进行了 MgB_2[68], $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ (Hg1201)[69], $La_{2-x}Sr_xCuO_4$(LSCO)[70], CaAlSi[71], $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO)[72], $Bi_2Sr_{1.6}La_{0.4}Cu_2O_{6+\delta}$(Bi2201)[73] 和 FeAs 铁基材料[74] 的超高分辨非弹性 X 射线散射实验. 这些实例中由于声子谱的精确测量明确显示了同步辐射超高分辨非弹性 X 射线散射较非弹性中子散射技术的优势. 图 6.43 是 CaAlSi 的情况. CaAlSi 具有与相似 MgB_2 结构, 六方形的 Al-Si 原子层被 Ca 原子层隔开. 研究结果表明由于 Al-Si 面扭曲引起的结构不稳, 导致了一些声子模的软化. 与此完全明显对

照的是 MgB_2, 在个例中电–声子相互作用是驱使声子软化的主要机理. 图 6.43 是 CaAlSi 单晶样品用非弹性 X 射线散射测得的声子色散谱[69], 并与局域电子密度近似从头计算的理论结果做了对比. 在图 6.43(a) 中 “A” 点处的声子软化清晰可见.

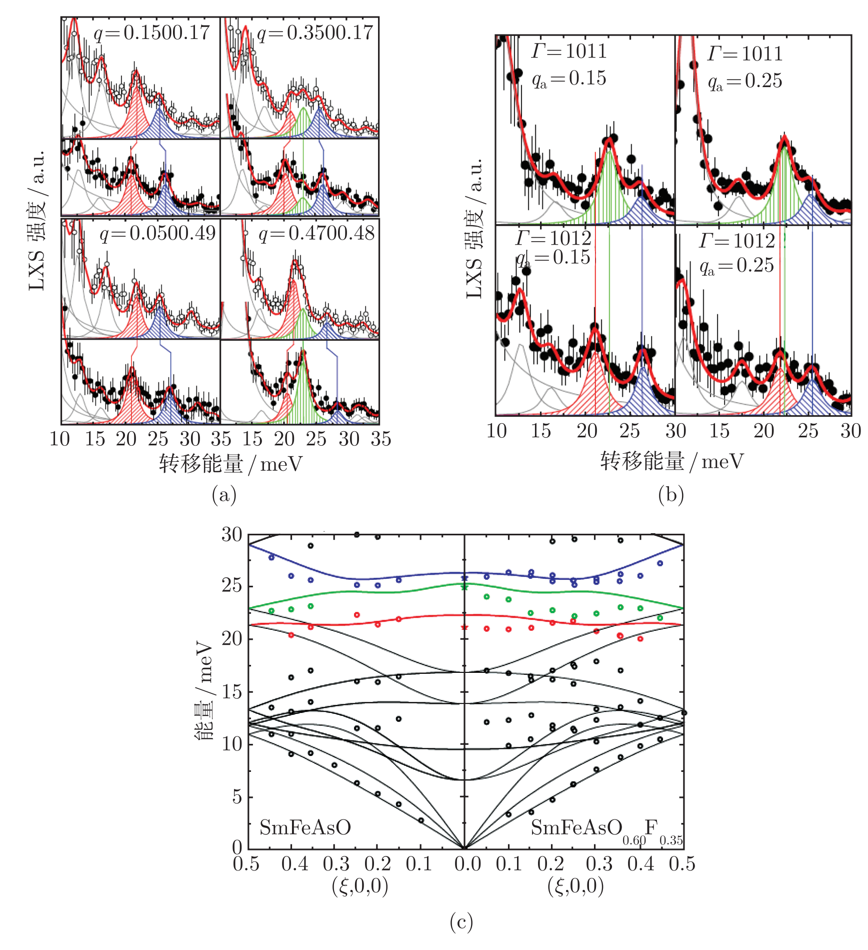


图 6.44　$SmFe(As_{1-x}O_y)$ 单晶同步辐射超高分辨非弹性 X 射线散射研究[50]

(a) 掺杂对非弹性 X 射线散射谱的影响; (b) $SmFe(As_{0.60}O_{35})$ 在两个布里渊区 $\Gamma=(1011)$ 和 $\Gamma=(1012)$ 单晶非弹性 X 射线散射谱; (c) 沿 (q_a00) 方向 SmFeAsO 和超导 $SmFe(As_{1-x}O_y)$ 单晶样品的实验声子色散曲线

AsFe 铁基新型超导材料则是当前研究的热点, 目前有三类 AsFe 铁基超导体 XFeAs(X =Li 或 Na), MFe_2As_2(M =Ca, Ba, Sr), REFeAsO (其中 RE 是稀土元素), 通常称为 “111”, “122”, “1111” 相. 在 REFeAsO 体系中最高超导临界温度达到 55K. Fukuda 等用非弹性 X 射线散射进行了铁基样品 $LaFeAsO_{1-x}F_x$ 和 $PrFeAsO_{1-y}$ 的晶格动力学研究[74]. Tacon 等利用 ESRF 的 ID28 光束线、实验站进行了 SmFeAsO

和超导 $SmFe(As_{1-x}O_y)$ 单晶样品的同步辐射超高分辨非弹性 X 射线散射实验[75], 研究了样品的动力学性质. 特别是研究了沿 [100] 方向, 能量接近 23meV 三支光学模的色散特性, 他们振动方向垂直于 FeAs 平面. 值得注意的是, 其中的两支光学模声子, 随着氟的掺杂会强烈地重整化, 见图 6.44.

麦振洪　潘国强　贾全杰　李　明

参 考 文 献

[1] A Lomov A, et al. Characterization of process-induced defects in silicon with triple-crystal diffractometry. Acta Cryst, 1985, A 41: 223; Ullrich Pietsch, et al. High Resolution X-Ray Scattering. New York: Springer-Verlag, 2004.

[2] http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/SurfaceScience/ID01/equipment.html

[3] 何庆等. SSRF 衍射光束线站初步设计报告.

[4] http://www.nsrl.ustc.edu.cn/zh_CN/Equipmentsinfo.asp?id=5&tp=syb&mesi=0.2356113

[5] 麦振洪等. 薄膜结构 X 射线表征. 第 3 章. 北京：科学出版社, 2007.

[6] Schlossman M L. A synchrotron X-ray liquid surface spectrometer. Rev Sci Instrum, 1997, (68): 4372.

[7] Parratt L G. Phys Rev, 1954, (95): 359.

[8] Nevot L, Croce P. Rev Phys Appl, 1980, (15): 761.

[9] Vidal B, Vincent P. Applied Optics, 1984, (23): 1794.

[10] 麦振洪等. 薄膜结构 X 射线表征. 北京：科学出版社, 2007.

[11] James R W. The optical principles of the diffraction of X-rays. Ox Bow Press, Woodbridge: Connecticut 1982.

[12] Born M, Wolf E. Principles of Optics. Oxford: Pergamon, 1993.

[13] Yoneda Y. Phys Rev, 1963, (131): 2010.

[14] Takahashi T, Nakatam S. Surf Sci, 1995, (326): 347.

[15] Parker C B, Maria J P, Kingon A I. Appl Phys Lett, 2002, (81): 340.

[16] Li X L, Chen B, Jing H Y, et al. Experimental evidence of the “dead layer” in Pt/$BaTiO_3$ interface by X-ray Reflectivity and Angle-Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy. Appied Physics Letters, 2005, (87): 222905.

[17] Li X L, Lu H B, Li M, et al. Characteristics of the low electron density surface layer on $BaTiO_3$ thin film. Appl Phys Lett, 2008, (92): 012902.

[18] Li X L, Lu H B, Li M, et al. Temperature dependence surface structure of $BaTiO_3$ thin films induced by ferroelectric phase transition. J Appl Phys, 2008, (103): 054109.

[19] Zhang H D, Li M, An Y K, et al. Thickness dependence of microstructures in LCMO thin films. J Appl Phys, 2006, (100): 013911.

[20] Zhang H D, Li M, An Y K, et al. Effect of strain on the transport and magnetoresistannce properties of $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$epitaxial thin films. J phys D: Appl Phys, 2007, (40): 2723.

[21] Zhang H D, An Y K, Mai Z H, et al. Thickness dependence of microstructures in $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$thin films grown on exact- cut and miscut $SrTiO_3$ substrates. Physica B 2008, (403): 2008.

[22] Xing L L, Li D P, Hu S X, et al. Electrochemical Growth of Highly Oriented Organic-Inorganic Superlattices Using Solid-Supported Multilamellar Membranes as Templates. J Am Chem Soc, 2006, (128): 1749.

[23] Tolan M, Hohler G. X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films. Springer Verlag: Karlsruhe, 1999.

[24] Hu S X, Li X H, Jia Q J, et al. Temperature dependence of interfacial fluctuations of polymerized fatty acid salt multilayers. J Chem Phys, 2005, (122): 124712.

[25] Yuan B, Xing L L, Zhang Y D, et al. Self-assembly of highly oriented lamellar nanoparticle-phospholipid nanocomposites on solid surfaces. J Am Chem Soc, 2007, (129): 11332.

[26] Schmidbauer M. X-ray diffuse scattering from self-organized mesoscopic semiconductor structures. Springer Tracts in Modern Physics, 1999, 199.

[27] Daillant J A, Gibaud A. X-ray and Neutron Reflectivity Principles and Applications. Berlin: Springer-Verlag, 2009.

[28] Als-Nielsen J, McMorrow D. Elements of Modern X-ray Physics. John Wiley & Sons, 2001.

[29] Guinier A. X-Ray Diffraction. *In*: Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies. Freeman, San Francisco, California, 1963.

[30] 王煜明. 非晶体及晶体缺陷的 X 射线衍射. 北京：科学出版社, 1988.

[31] 伍斯德 W. A. X 射线在晶体上的漫反射. 北京：科学出版社, 1964.

[32] Schülke W. Electron Dynamics by Inelastic X-ray Scattering. Oxford: Oxford University Press, 2007.

[33] Burkel E. Inelastic scattering of X-rays with very high energy resolution. Springer Tracts in Modern Physics, 1991, (125).

[34] Cooper M J, Leake J A, Weiss R J. The compton profile of lithium. Philos Mag, 1965, 12: 797–800.

[35] Blume M. Magnetic scattering of X-rays. J Appl Phys, 1985, 57: 3615–3619.

[36] Van Hove L. Correlations in space and time and born approximation scattering in systems of interacting particles. Physical Review, 1954, 95(1): 249–262

[37] Platzman P M, Eisenberger P. Presence of an incipient wigner electron lattice in solid-state electron gases. Phys Rev Lett, 1974, 33: 152.

[38] Beaurepaire E, et al. Magnetism: A Synchrotron Radiation Approach. Berlin: Springer, 2006

[39] Caciuffo R, Paolasini L, Sollier A, et al. Resonant X-ray scattering study of magnetic and orbital order in $KCuF_3$. Phys Rev, 2002, B 65: 174425.

[40] Hannon J P, Trammell G T, Blume M, et al. X-ray resonance exchange scattering. Phys Rev Lett, 1988, 61: 1245.

[41] Itoua M, Hiraokaa N, Ohataa T, et al. Present status of the cauchois-type compton scattering spectrometer at spring-8. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2001: 467–468: 1109–1112.

[42] Suortti P, Buslaps T, Fajardo P, et al. Scanning X-ray spectrometer for high-resolution compton profile measurements at ESRF. J Synchrotron Radiat, 1999, 6: 69.

[43] Burkel E. Inelastic Scattering of X-rays with Very High energy Resolution. Berlin: Springer, 1991.

[44] Burkel E. Phonon spectroscopy by inelastic X-ray scattering. Rep Prog Phys, 2000, 63: 171–232.

[45] Baron A Q R. Phonons in Crystals using Inelastic X-ray Scattering. Journal of The Spectroscopical Society of Japan, 2009, 58(5): 205–214.

[46] Moncton D E, Brown G S. High-resolution X-ray scattering. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1983, 208: 579.

[47] Dorner B, Burkel E, Peisl J. An X-ray backscattering instrument with very high energy resolution. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 1986, 246: 450.

[48] Burkel E, Illini Th, Peisl J, et al. HASYLAB Annual Report. Hamburg: DESY, 1986, 383.

[49] Burkel E, Dorner B, Illini Th, et al. HASYLAB Annual Report. Hamburg: DESY, 1987a, 337; High-energy resolution in X-ray scattering with the spectrometer INELAX. I. The principles and the test instrument. J Appl Cryst, 1991, 24: 1042.

[50] Burkel E, Peisl J, Dorner B. Observation of inelastic X-ray scattering from phonons. Europhys Lett, 1987b, 3: 957.

[51] Schülke W. Inelastic scattering by electronic excitation. *In*: Synchrotron Radiation. Brown G, Moncton D E. Amsterdam: North-Holland, 1991, 565–637.

[52] Joynson R E. Elastic Spectrum of Zinc from the temperature scattering of X-rays. Phys Rev, 1954, 94: 851.

[53] Walker C B. X-ray study of lattice vibrations in aluminum, Phys Rev, 1956, 103: 547.

[54] Blume M. Magnetic effects in anomalous dispersion. *In*: Resonant Anomalous X-ray Scattering. Materlik G, Sparks C J, Fischer K. Elsevier, 1994.

[55] Hill J, McMorrow D F. X-ray resonance exchange scattering: polarization dependence and correlation functions, Acta Cryst, 1996, A52: 236.

[56] Varshalovich A, Moskalev A N, Khersonskii V K. Quantum Theory of Angular Momentum. Singapure: World Scientific, 1989.

[57] Nygård K, Hakala M, Manninen S, et al. Configurational energetics in Ice Ih probed by compton scattering. Phys Rev Lett, 2007, 99: 197401.

[58] Epstein I R. Calculation of atomic and molecular momentum expectation values and total energies from compton-scattering data. Phys Rev A, 1973, 8: 160.

[59] Koizumi A, Miyaki S, Kakutani Y, et al. Study of the e_g orbitals in the bilayer manganite $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ by using magnetic compton-profile measurement. Phys Rev Lett, 2001, 86(4): 5589–5592.

[60] Paolasini L, Ouladdiaf B, Bernhhoeft N, et al. Phys Rev Lett, 2003, 90: 057201.

[61] Goodenough J B. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La,M(II)]MnO_3. Phys Rev, 1955, 100: 564–573.

[62] Murakami Y, Kawada H, Kawata H, et al. Direct observation of charge and orbital ordering in $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$. Phys Rev Lett, 1998, 80: 1932–1935.

[63] Murakami Y, Hill J P, Gibbs D, et al. Resonant X-ray scattering from orbital ordering in $LaMnO_3$. Phys Rev Lett, 1998, 81: 582–585.

[64] Ishihara S, Maekawa S. Resonant X-ray scattering in manganites: study of the orbital degree of freedom. Rep Prog Phys, 2002, 65: 561–598.

[65] Fabrizio M, Altarelli M, Benfatto M. X-ray resonant scattering as a direct probe of orbital ordering in transition-metal oxides. Phys Rev Lett, 1998, 80: 3400–3403.

[66] Fabrizio M, Altarelli M, Benfatto M. Erratum: X-ray resonant scattering as a direct probe of orbital ordering in transition-metal oxides. Phys Rev Lett, 1998, 81, E4030.

[67] Paolasini L, Vettier C, de Bergevin F, et al. Orbital occupancy order in V_2O_3: resonant X-ray scattering results. Phys Rev Lett, 1999, 82: 4719–4722.

[68] Baron A Q R, Uchiyama H, Tanaka Y, et al. Kohn anomaly in MgB_2 by inelastic X-ray scattering. Physical Review Letters, 2004, 92: 197004.

[69] Uchiyama H, Baron A Q R, Tsutsui S, et al. Softening of Cu-O Bond Stretching Phonons in Tetragonal $HgBa_2CuO_{4+\delta}$. Phys Rev Lett, 2004, 92: 197005.

[70] Fukuda T, Mizuki J, Ikeuchi K, et al. Doping dependence of softening in the bond-stretching phonon mode of $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($0 < x < 0.29$). Phys Rev B, 2005, 71: 060501(R).

[71] Kuroiwa S, Baron A Q R, Muranaka T, et al. Soft-phonon-driven superconductivity in CaAlSi as seen by inelastic X-ray scattering. Physical Review B, 2008, 77: 140503, 140504.

[72] Baron A Q R, Sutter J P, Tsutsui S, et al. The Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008, 69: 3100.

[73] Graf J, d'Astuto M, Jozwiak C, et al. Bond stretching phonon softening and kinks in the angle-resolved photoemission spectra of optimally doped $Bi_2Sr_{1.6}La_{0.4}Cu_2O_{6+\delta}$

superconductors. Physical Review Letters, 2008, 100: 227002-4.

[74] Fukuda T, Baron A Q R, Shamoto S, et al. Lattice dynamics of $LaFeAsO_{1-x}F_x$ and $PrFeAsO_{1-y}$ via inelastic X-ray scattering and first-principles calculation. J Phys Soc Jpn, 2008, 77: 103715.

[75] Tacon M Le, Forrest T R, Rüegg Ch, et al. Inelastic X-ray scattering study of superconducting $SmFeAsO_{1-x}F_y$ single crystals: evidence for strong momentum-dependent doping-induced renormalizations of optical phonon. Phys Rev B, 2009, 71: 220504(R).

第 7 章　同步辐射小角 X 射线散射

7.1　引　　言

在 20 世纪 30 年代初 Krishnamurti[1] 和 Warren[2] 首先发现小角 X 射线散射 (small angle X-ray scattering, SAXS) 现象. 此后, Guinier[3,4]、Hosemann[5,6]、Kratky[7,8]、Debye[9,10] 和 Porod[11,12] 等相继建立和发展了小角 X 射线散射理论, 并确立了其应用. 理论证明, 小角散射花样、强度分布与散射体的原子组成和结晶程度无关, 仅与散射体的形状、大小分布及与周围介质电子云密度差有关. 小角 X 射线散射能够研究部分或全部无序体系, 研究接近生理学环境的天然粒子, 也可分析随外界条件改变引起的粒子结构变化. 其研究的对象包括有合金、合成的聚合物、生物大分子溶液、乳胶、多孔材料和纳米材料等. 小角 X 射线散射方法广泛应用在物理学、化学、材料科学、分子生物学、环境科学等研究领域.

7.2　实 验 装 置

7.2.1　光束线的配置

小角 X 射线散射光束线必须是聚焦的单色硬 X 射线光束线, 即同步辐射光需经晶体单色器单色化和聚焦镜聚焦, 且光斑焦点 (包括水平和垂直) 需在探测器上. 一般 X 射线能量范围为 5~20keV. 单色器多采用晶体制造, 利用布拉格原理将光单色化, 聚焦镜是利用反射原理聚焦. 为满足以上的要求, 可以有多种设计 (或配置) 方案.

北京同步辐射装置原来的小角 X 射线散射站的光束线 4B9A 采用的是压弯柱面镜先对光束进行水平和垂直聚焦, 再用双平晶单色器将 X 射线单色化. 压弯柱面镜是在铝合金基体上镀铂 (Pt), 双平晶单色器采用 Si(111) 晶体, X 射线能量范围可达 4~12keV. 改造后的 4B9A 光束线则是先用双平晶单色器将光单色化, 再用压弯柱面镜对光束进行水平和垂直聚焦, 为了扩大能量范围和提高束线性能, 压弯柱面镜采用的是在硅 (Si) 基体上镀铑 (Rh), 其 X 射线能量范围为 4~15keV. 用双平晶单色器的光束线的优点是可提供能量连续变化的 X 射线, 能量变化时光束的方向和位置不变, 调节方便, 利于开展反常小角散射实验研究.

北京同步辐射装置新建的 1W2A 小角 X 射线散射实验站, 其光束线 1W2A 采用的是先用三角弯晶单色器将光单色化和作水平聚焦, 再用压弯平面镜对光束进行

垂直聚焦. 三角弯晶单色器由两块垂直排列的三角弯晶组成, 其中 Si (111) 晶体提供 8.051keV(1.54Å) 的单色光, Si (220) 晶体提供 13.146keV(0.94Å) 的单色光. 压弯平面镜采用的是在硅 (Si) 基体上镀铑 (Rh).

上海光源的小角 X 射线散射实验站, 其光束线采用的是先用弧矢聚焦双晶单色器将光单色化和作水平聚焦, 再用压弯平面镜对光束进行垂直聚焦, 其 X 射线能量范围为 5~20keV. 弧矢聚焦双晶单色器由两块 Si(111) 晶体和联动机构组成. 其中第一晶体是带有水冷机构的平晶; 第二晶体在弧矢方向压弯, 使其具有水平方向的聚焦功能. 调节晶体的布拉格角可以得到不同能量的单色 X 射线. 聚焦镜用硅 (Si) 材料制成, 镜子表面的一半为硅基底反射层, 另一半镀有铑 (Rh) 反射层. 在单色 X 射线对镜子的掠入射角为 3.2mrad 的情况下, 两个反射层具有不同的反射截止能量, 硅为 10keV, 而铑为 20keV. 调节使用不同的反射层可覆盖所需能量范围.

7.2.2 实验站设备

同步辐射小角 X 射线散射实验站的工作原理是: 同步辐射 X 射线经聚焦单色化后照射到样品上, 通过测量散射 X 射线强度随散射角的变化, 从中得到与样品有关的微颗粒信息和长周期信息. 图 7.1 给出了北京同步辐射装置小角 X 射线散射光束线和实验站装置示意图, 上海光源的小角 X 射线散射实验站的配置也与其类似, 仅光束线的配置不同, 这在 7.2.1 节中已有叙述.

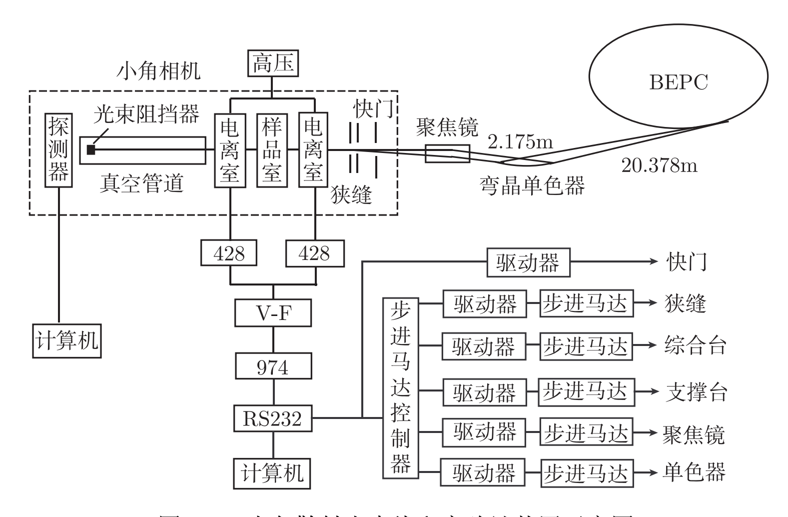


图 7.1 小角散射光束线和实验站装置示意图

如图 7.1 所示, 小角 X 射线散射实验站一般需配置有小角 X 射线散射装置、自动控制系统及数据采集系统.

1. 小角 X 射线散射装置

小角散射装置应包括以下几个方面.

1) 快门

位于光束线末端的铍窗之后, 用于开启和关闭实验装置的同步辐射 X 射线. 快门的开启和关闭由驱动器控制, 驱动器可以手动操作, 也可用计算机控制. 快门的开启和关闭需与监测光强的探测器 (如电离室、光电管等) 及探测散射信号的探测器的数据采集时间相关联, 以保证在对散射信号数据作入射光强归一化处理时的准确性. 快门开启的孔径要大于光束的横截面, 最短的曝光时间要适应实验需要.

2) 狭缝系统

用于光束的准直. 北京同步辐射装置和上海光源的小角 X 射线散射实验装置均采用两套狭缝, 第一狭缝安装在快门之后, 用于限制光斑的大小. 第二狭缝位于电离室上游, 用于限制寄生散射. 其间由真空管道连接. 两个狭缝之间的距离可调节, 随样品和探测器间的距离变化而变化. 每个狭缝有四个刀片, 刀片由高纯钨片或钽片制成, 刀口位置的调节由计算机遥控步进马达的驱动完成. 北京同步辐射装置小角散射站狭缝的位置精度为 0.4μm, 其最大孔径为 25.4mm(垂直)×25.4mm(水平).

国外的同步辐射小角 X 射线散射装置除采用上述的狭缝系统外, 还有采用孔作准直. 在一定长度的真空管内, 于上、下游和中间各设置一个可阻挡 X 射线的挡板, 挡板上各开有一排大小不同的圆孔, 圆孔要有足够的光洁度, 以减少寄生散射. 在计算机的控制下挡板可以做水平和垂直运动, 由光束的上游至下游顺序调节挡板上所需要的孔的位置, 使光束通过, 即可将光束准直. 该准直方法可以得到类似点光源的光束, 但光强损失较大.

3) 电离室

储存环中电子束的束流强度是不断变化的, 故同步辐射 X 射线的强度也是变化的. 因此在实验中需对 X 射线强度作监测. 电离室可测量 X 射线的强度变化, 用于实验数据的光强归一化处理和样品吸收因素的校正. 电离室通常采用平板电极结构, 北京同步辐射装置新小角散射站电离室的极板之间间隔为 20mm, 电离室的纵向有效探测长度约为 80mm. 共两个电离室, 上游的电离室探测窗口为 20mm(垂直)×20mm(水平), 下游的电离室探测窗口为 150mm(垂直)×20mm(水平). 两个电离室均放置于第二狭缝之后的综合平台上, 两电离室之间相距 20~30mm, 该距离可根据需要调节, 中间用于放置样品室和实验样品. 下游的电离室探测窗口的垂直高度大是为了样品的大角度衍射信号可以通过, 使该实验装置可以同时测量样品的小角散射信息和衍射信息.

上海光源 X 射线小角散射站在狭缝系统后也设置两个电离室, 电离室的纵向

有效探测长度约为 190mm, 电离室探测窗口为 10mm(垂直)×65mm(水平). 电离室之间放置样品室或样品架. 设置两个电离室可方便测量实验样品的吸收系数, 以选取合适的样品厚度. 如不测量样品的吸收, 只需在样品室后设置一个电离室.

电离室的纵向长度应在 50mm 以内, 过长会影响散射信号的测量. 上游的电离室过长会衰减入射 X 射线强度, 下游的电离室过长会衰减散射信号. 小角散射站电离室的用途只是监测光强的相对变化, 并不要测量 X 射线强度的精确值, 故不用太长.

国外的同步辐射小角 X 射线散射装置除采用电离室外, 也有采用光电管作光强监测. 将光电管安装在直通光束阻挡器上, 以监测入射光强的变化.

4) 可调长度的真空管道

为了避免光束通过样品后的小角散射信号受到干扰和衰减, 在样品与探测器之间放置了真空管道, 根据实验的需要真空管道的长度可调节. 北京同步辐射装置小角散射站的真空管道由上游的不锈钢锥形管道连接下游的内径为 210mm 的筒形不锈钢管道组成. 因不同的实验样品要求样品与探测器之间的距离有所不同, 为满足这一要求, 故设计了不同锥度和长度的不锈钢锥形管道, 以及不同长度的筒形不锈钢管道, 由这些管道可以组成最小长度为 0.65m, 最长为 5.0m 的真空管道, 可调间隔为 0.5m, 真空度为 0.13Pa. 真空管道两端采用对 X 射线吸收较少的 Kapton 膜密封. 真空管道上游采用不锈钢锥形管道是为了在采集样品的大角衍射数据时, 可以获取更大角度范围的数据.

上海光源的小角散射站的可调真空管道是内径为 300 mm 的铝合金管道, 可组成最小长度为 0.4m, 最长为 6.0m 的真空管道, 可调间隔为 1.0m, 真空度为 0.13Pa. 真空管道两端采用对 X 射线吸收较少的 Kapton 膜密封.

样品和探测器之间的距离与最小的可测量角度有关, 一般的说, 当聚焦光斑的尺寸和探测器的空间分辨确定后, 样品和探测器之间的距离越长, 可测量的最小角度越小. 真空管道的内径越大, 可探测角度范围越大. 因此国外有的同步辐射小角散射实验站采用更长和更粗的真空管道.

5) 带直通光束阻挡器的真空节

为减少直通光束对探测器的干扰, 在真空管道的末端安装了光束阻挡器 (beam stop). 北京同步辐射装置的小角散射站所用光束阻挡器的真空节为阶梯形, 上游内径为 210mm, 下游内径为 400mm, 下游管道内安装一个内径为 210mm 的圆环, 圆环的垂直和水平位置可以分别遥控调节, 调节由计算机控制的步进马达驱动. 最大可调距离为 ±20mm, 重复位置精度为 10μm, 该真空节长 300mm. 圆环上贴有 8μm 厚的 Kapton 薄膜, 在薄膜中心位置粘贴光束阻挡器. 该 Beam Stop 用钽片制成, 其有圆形和矩形两种形状, 且设计有多种尺寸, 以满足不同实验的需要. 在真空节的末端是带窗口的密封法兰, 为了实验需要, 该密封法兰分为两种：一种为直径

210mm 的圆形窗; 另一种为 210mm(垂直)×15mm(水平) 长方形窗. 两种法兰窗口均用 Kapton 薄膜密封. 该真空节在调节真空管道长度时必须保留, 是不可缺少的基本单元.

上海光源小角散射站带直通光束阻挡器的真空节长 400mm, 内径为 300mm, beam stop 用钽片制成, 其垂直和水平位置可以调节, 调节由计算机控制的步进马达驱动. 位置精度为 5μm.

6) 探测器

探测器用于小角散射信号的探测, 要求具有高的位置分辨, 高的计数率, 高的动态范围, 宽的能量响应和在线实时获取数据. 全面满足以上条件的探测器目前还少, 只能用各具特点的探测器满足不同实验的要求. 北京同步辐射装置小角散射站现配置有：

Mar165 CCD 面探测器, 有效探测面积直径为 165mm 的圆, 探测器表面共有像素 4096×4096, 像素大小为 40μm×40μm, 空间分辨率 (半高宽) 为 100μm, 能量范围 8～16keV, 读出时间为 2.5s, 动态范围 4.5×10^4.

Vantec-2000XL 气体面探测器, 有效探测面积直径为 200mm 的圆, 探测器有 2048×2048, 1024×1024 或 512×512 道三种运行模式, 空间分辨率 (半高宽) 优于 230μm, 能量分辨率优于 25%, 每个像素的最大计数率为 3×10^3c/s(其中 c 表示计数), 最大的总计数率为 2×10^6c/s, 能量范围 4～12keV, 动态范围优于 10^8, 低噪声, 可在线实时获取数据; 无读出时间限制.

Gabriel 弯曲气体探测器, 型号 Curved R 200×90°LINX, 其曲率半径为 200mm, 可探测角度为 90°, 有效探测面积为 314mm×8mm, 探测器有像素 2000 个, 空间分辨率 (半高宽)150μm(0.043°), 能量分辨率 20%, 每像素的最大计数率为 5×10^2c/s, 最大的总计数率为 1×10^6c/s, 能量范围为 6～20keV, 动态范围 10^6, 低噪声, 可在线实时获取数据, 无读出时间限制. 该探测器用于样品大角衍射信号的测量.

上海光源小角散射站配备有：

一维 quadrant 气体探测器, 有效探测长度 15cm, 空间分辨率 200μm, 能量范围 5～20keV, 局域计数率 1×10^4c/s, 总计数率 8×10^5c/s, 时间分辨率 1024 帧/s.

二维多丝气体探测器, 有效探测面积 133mm×133mm, 空间分辨率 250μm, 能量范围 5～20keV, 局域计数率 1×10^4c/s, 总计数率 8×10^5c/s, 时间分辨率 256 帧/s.

以上是小角散射装置的主要部件, 为了便于安装和准直, 这些部件可以安装在一个大的多维可调平台上, 也可以用多个可调平台分别支撑不同的部件. 北京同步辐射装置小角散射站用的是多个可调平台支撑, 各平台的功能如下.

7) 综合平台

在狭缝系统后面是电离室和样品室. 为了便于准直调节, 电离室和样品室均放置于综合平台上. 综合平台的台面为 450mm(长)×450mm(宽), 台面上均布 M8 螺

孔, 孔距 30mm, 以便于电离室和样品室的安装. 台面的高度为 1083∼1283mm 连续可调, 可先手动粗调基本到位后, 再由计算机遥控步进马达, 驱动平台垂直运动, 遥控调节范围最大为 40mm, 调节精度为 10μm. 平台在垂直于光束的方向还可以作水平运动, 水平位置调节也是由计算机遥控步进马达完成, 调节范围 40mm, 调节精度为 10μm. 平台可以绕垂直于光束的轴转动, 转动范围为 ±5°, 调节精度为 10″. 平台以上的调节运动均为了便于电离室和样品与光束的对准.

8) 散射真空管支撑台

用于支撑样品和探测器之间的真空管道. 该支撑台高度为 871∼1071mm 连续可调, 可先手动粗调基本到位后, 再由计算机遥控步进马达, 驱动平台垂直运动, 遥控调节范围最大为 40mm, 调节精度为 10μm. 平台在垂直于 X 射线束的方向还可以作水平运动, 水平位置调节也是由计算机遥控步进马达完成, 调节范围 40 mm, 调节精度为 10μm. 支撑台共有两个.

9) 探测器支撑台

为了便于探测器的装卸和对准, 探测器安装在探测器支撑台上. 该支撑台高度为 846∼1046mm 连续可调, 手动粗调范围 160mm, 手动细调范围 40mm, 调节步长 0.1mm. 平台在垂直于光束的方向可以作水平运动, 水平位置调节范围 40 mm, 调节精度为 0.1mm. 平台还可以绕垂直于光束的轴转动, 转动范围为 ±3°, 调节精度为 0.05°. 以上调节均为手动.

图 7.2 为北京同步辐射装置小角散射装置的示意图.

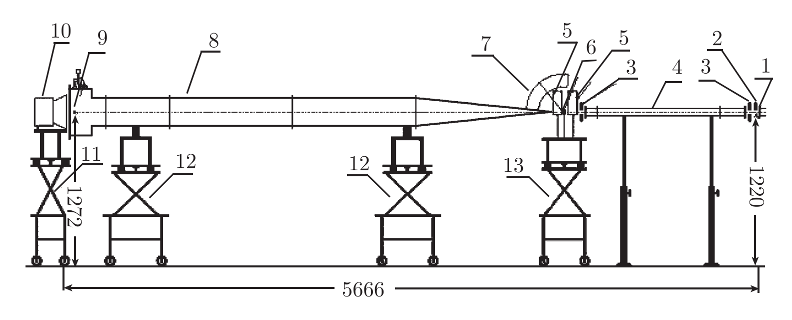


图 7.2 北京同步辐射装置小角散射装置的示意图

1. 铍窗; 2. 快门; 3. 狭缝; 4. 真空管; 5. 电离室; 6. 样品; 7. 广角探测器; 8. 散射真空管道; 9. 光束阻挡器; 10. 探测器; 11. 探测器支撑台; 12. 散射真空管支撑台; 13. 综合平台

上海光源小角散射站是将各部件安装在一条长导轨上, 导轨置于一个大可调平台上, 通过平台可以调节导轨的水平和垂直方向位置, 以保证小角相机的中心线与光束的对准. 图 7.3 为其实验站装置的示意图.

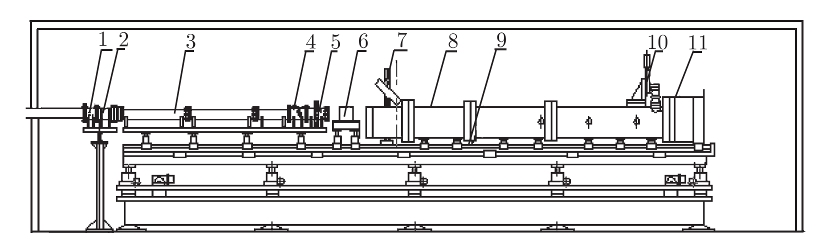


图 7.3 上海光源小角散射实验装置示意图

1. 铍窗; 2. 铝窗; 3. 真空管道; 4. 电离室; 5. 狭缝; 6. 样品台; 7. 一维广角位置灵敏探测器;

8. 真空管道; 9. 滑道; 10. 直通光束阻挡器; 11. 两维位置灵敏探测器

2. 自动控制系统

自动控制系统是计算机控制步进马达运动的系统. 计算机通过接口与步进马达控制器相连, 控制器控制步进马达驱动电源, 以驱动步进马达. 通常一台步进马达控制器可控制多路步进马达驱动电源. 实验装置共有数十个步进马达, 各个步进马达可以根据需要由计算机控制作单独或相关协调的运动, 以调节晶体单色器、聚焦镜、狭缝、光束阻断器、可调平台和各支撑台的位置和姿态.

3. 数据采集系统

该系统包括以下三部分.

1) 电离室数据采集系统

电离室用于对 X 射线强度的监测, 其输出信号经 428 弱电流放大器 (美国 KEITHLEY 公司产) 放大, 放大器输出的电压信号经 V-F 变换器变换后, 送入 974 计数/计时器 (美国 ORTEC 公司产). 974 计数器的取数时间间隔可根据实验需要设置, 其数据信息由计算机通过 RS232 串行口控制和读取. 该计算机同时用于自动控制系统.

2) CCD 面探测器数据采集系统

CCD 面探测器是将其各个像素接收到的信息先存在相应的寄存器中, 实验完成 (指一个样品的一次的 X 射线照射) 后, 再由寄存器中读取各个像素相应的数据信息. 这种数据采集方式决定其可以在线获取数据, 但不能实时采集数据. 其优点是空间分辨率好, 单个像素的计数率高, 缺点是动态范围受寄存器位数的限制, 不能直接用于时间分辨的小角散射实验. Mar165CCD 面探测器由专用的计算机控制和操作, 具有光隔离的数字输入和输出, 安装 Linux OS 操作系统和专用软件. 配备多种功能程序: 用于自动数据采集的菜单式控制程序, 图形数据显示和检查程序, 双图像合成程序, 暗电流、平面场和空间失真校正程序等.

3) 气体探测器数据采集系统

气体探测器是分别通过水平和垂直方向的两套电子学系统读取信号. 当一个 X

射线光子入射到探测器上, 其产生的电信号传导到水平方向两端的电子学设备上, 根据电信号到达两个端点的时间差可以确定入射光子的水平位置. 用相同方法可以同时确定该光子的垂直位置, 再将该光子的位置信息存储. 这样的数据采集方式决定其可以在线实时获取数据, 可开展时间分辨小角散射实验. 其优点是低噪声, 高动态范围, 缺点是单个像素的计数率低, 总计数率亦低. 气体面探测器数据采集系统包含有: 前端电子学、时间数字转换插件、高压插件、专用接口和专用计算机. 计算机安装 Windows XP 操作系统和专用的控制及数据读取软件.

7.3 实 验 方 法

7.3.1 样品的制备[13]

实验时一般测试样品的中心部分. 固体样品有片状、纤维状和粉状等. 薄膜试样如果厚度不够, 可以用几片同样的膜重叠在一起测试. 纤维状试样可夹在样品夹中或粘贴在 3M 牌胶带上. 液态样品可用对 X 射线散射和吸收很弱的膜片 (如云母片、Kapton 膜、金刚石薄片和 3M 胶带等) 封在金属框内. 溶液样品存在浓度效应, 为消除浓度效应要选取三到五个稀释度的溶液样品, 开展相同条件的实验, 再将实验数据外推到零浓度条件下的结果.

纳米粉末样品 (特别是金属粉末) 为了减少粒子间散射的互相干涉作用, 需专门制样, 以保证其稀疏分散性, 即粒子间的距离要比粒子的尺寸大得多. 制样的方法可参照国家标准 “GB/T13221—2004 纳米粉末粒度分布的测定 ——X 射线小角散射法” 中的样品制备方法.

试样的大小一般只要大于入射光束的截面即可, 但为了安装对准的方便, 取大于 ϕ10mm 的圆. 散射 X 射线强度是随试样的厚度增加而增强, 但厚度增大后, 入射 X 射线强度和散射 X 射线强度的衰减也随之增大, 从而导致散射强度降低. 为了达到最大的散射强度, 试样的最佳厚度 D_{opt} 为

$$D_{\text{opt}} = \frac{1}{\mu} \tag{7.1}$$

式中, μ 为物质的线型衰减系数.

X 射线与物质的相互作用遵守如下关系

$$I = I_0 \mathrm{e}^{-\mu X} \tag{7.2}$$

式中, I_0 为入射光强; I 为透射光强; μ 为物质的线型衰减系数; X 为物质的厚度.

如将式 (7.1) 代入式 (7.2) 可知 $I/I_0 = 1/\mathrm{e}$, 即透射光强为入射 X 射线强度的 1/e 时, 样品的厚度为最佳.

7.3.2　实验方法

1. 常规的小角散射方法

单色的 X 射线照射到实验样品上, 被样品散射. 透射过样品的直通 X 射线束被安装在真空管道末端的 X 射线束阻挡器挡住, 样品的小角散射信号被安装在真空管道后的探测器测量. 在采集探测器小角散射信号的同时还要注意采集电离室的 X 射线强度监测信号.

上述测量的散射信号除包括样品的散射外, 尚有由空气、狭缝边缘、载样介质 (如溶剂、母相或胶带纸等) 和样品容器等引起的寄生散射 —— 统称为背底散射, 应该从测量曲线中将其扣除. 为了扣除背底散射, 必须先测量该背地散射. 方法是用空白试样 (既去掉样品的试样), 按与测量样品时相同的实验条件测量上述的散射信号.

将样品和空白试样的实验中采集到的探测器和电离室的数据经过处理, 即可得到样品的微结构信息, 数据的处理方法将在后面叙述.

实验时要考虑小角散射装置的分辨能力是否满足实验需求, 分辨能力的确定通常依据布拉格定律:

$$2D\sin\theta = \lambda \tag{7.3}$$

式中, D 为粒子的尺寸; θ 为布拉格角, 为散射角的二分之一; λ 为入射 X 射线的波长.

在实验中, 由于直通光斑的大小、寄生散射、样品和探测器之间的距离等原因, 实验装置可测量的各个角度的散射信号中存在一个最小散射角, 小于该散射角的散射信号将无法测量. 由布拉格定律, 最小散射角与可探测的最大粒子尺寸之间关系如下:

$$h_{\min}D_{\max} = 2\pi \quad \text{或} \quad D_{\max} = 2\pi/h_{\min} \tag{7.4}$$

式中, $h_{\min}$ 为最小散射角 (或称角分辨), 对应的散射矢量的模; $D_{\max}$ 为可探测的最大粒子尺寸.

北京同步辐射装置 1W2A 小角散射站设计指标为: X 射线波长为 1.54Å(8.05keV), 样品与探测器间距离 4m 时, 垂直方向可测量的最小角度约为 0.46mrad, 可探测的最大粒子尺寸为 330nm.

上海光源小角散射站的设计指标为: X 射线波长为 1.24Å(10keV), 样品与探测器间距离 6m 时, 垂直方向可测量的最小角度约为 0.40mrad, 可探测的最大粒子尺寸为 310nm.

实际上, 可研究的最大粒子尺寸与式 (7.4) 不一致. Shannon 和 Weaver[14] 根据傅里叶变换的取样理论指出, 从 $h_{\min}$ 开始以增量 $\Delta h \leqslant h_{\min}$ 测量散射曲线, 该散

射数据包含最大尺寸为 $D_{\max}$ 的粒子的全部信息:

$$D_{\max} \leqslant \pi/h_{\min} \tag{7.5}$$

考虑到由于计数的统计涨落和模糊效应, Walter[15] 等主张 $\Delta h = \pi/(6D_{\max})$ 为最佳数值.

综上所述, 实验时要调整好直通光斑的大小和直通光束阻挡器的位置, 选择合适的样品与探测器之间的距离, 以得到与样品的粒子尺寸 $D_{\max}$ 相适应的 $h_{\min}$ 值.

由于探测器的大小和真空管道的孔径是有限度的, 在选择 $h_{\min}$ 的同时还要注意兼顾可测量的角度范围.

2. 反常小角散射方法[16]

物质的散射因子是与入射光子的能量有关的量

$$f = f_0 + \Delta f' + \mathrm{i}\Delta f'' \tag{7.6}$$

式中, f_0 为正常的散射因子; $\Delta f'$ 为修正散射因子的实部; $\Delta f''$ 为修正散射因子的虚部. $\Delta f'$ 和 $\Delta f''$ 与入射 X 射线光子的能量有关, 当入射光子的能量接近元素的吸收边时, 修正散射因子有最大值, 使该修正不可忽略. 由于在吸收边附近 $\Delta f'$ 为负数, 故其使散射因子减小.

由上所述, 反常散射是与元素的原子特性相关, 故反常小角散射是研究多元素材料微观结构的有效方法. 该方法是在同步辐射光源可连续调节射线能量的光束线上, 低于样品中某特定元素吸收边能量的能区, 选定多个 (大于三个) 接近吸收边的能量的 X 射线, 分别进行小角散射实验, 将实验记录的该批数据分析可以得到特定原子的分布信息.

反常小角散射方法被用于生物大分子[17,18]、合金[19,20]、多层膜[21,22]、离子交联聚合物[23,24]、催化剂[25,26] 和玻璃[27,28] 等各领域的研究.

3. 时间分辨小角散射方法

同步辐射小角散射的另一特点是可以开展时间分辨实验, 时间分辨小角 X 射线散射实验用于研究物质的动态结构变化过程, 如溶液的混合、温度和压力的突然变化等都可能引起物质结构的变化. 蛋白质折叠动力学因与蛋白质功能和许多疾病的起因紧密相关, 故备受关注. 探测变性蛋白质的折叠和中间体的构造, 要求测量时间减少到亚毫秒区间. 相对于蛋白质对 X 射线的低散射强度和标准 X 射线面探测器的低速度, 这是一个挑战. 为达到高时间分辨, 可选择的方法是使用溶液混合装置. 在 0.15~20ms 的时间范围内分辨实验[29~31], 要使用微型流控连续流混合器 (microfluidic continuous- flow mixer), 其允许从混合点 (既反应的起点) 开始的路途中, 不同点的不同溶液部分均可被 X 射线探测, 于是在测量中, 时间分辨问题

被空间分辨问题代替. 这种实验用 CCD 探测器, 对数据要作响应的非均匀性和影像畸变的校正. 大于 50ms 的时间分辨实验使用气体探测器即可实现.

7.4　实验数据分析

7.4.1　数据的初处理

1. 散射曲线中心点的确定

实验中, 由探测器测得到散射曲线后, 首先必须找到散射曲线的中心位置以确定散射信号的零角度点. 实验中靠近 beam stop 采集到的小角散射曲线如图 7.4 所示, 在 beam stop 两侧各有一个峰. 一般情况下, 由于 beam stop 不可能恰好位于散射中心, 两峰的高度通常并不相同, 因此散射中心就不能简单看作两峰相应横坐标的中点. 通常, 先确定低峰的位置 (x_1, I_h), 然后在高峰外侧找到高度也为 I_h 的位置 (x_2, I_h) (此点可用插值方法寻找), 则散射中心就位于 $((x_1+x_2)/2, 0)$.

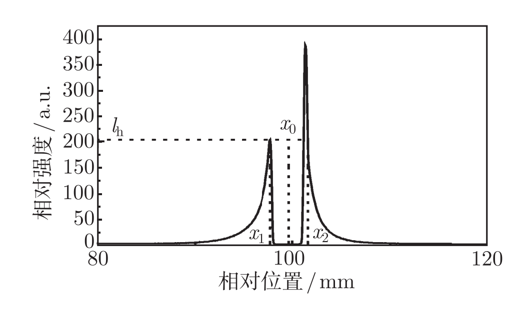


图 7.4　小角散射信号中心确定示意图

该中心点确定后, 则可得到与零角度点对应的各位置点的散射曲线. 该散射曲线即为小角散射曲线, 如图 7.5 所示. 注意图中只取了曲线中峰值以后的数据, 其反映的是样品的散射信号. 曲线中峰值前面的数据, 反映的是直通光束经 beam stop 阻挡后畸变的数据, 故需删去.

2. 探测器噪声的扣除

任何探测器均有噪声, 会影响实验曲线的准确性. 该噪声与入射 X 射线和样品无关, 故在探测器的实验影像区外, 用统计平均方法可以测得探测点的噪声值, 将实验曲线的各点减去该噪声值即可. 噪声的扣除与否对散射曲线的尾部影响极大.

3. 背底散射的扣除和入射光强的归一化

在对数据进行了以上的处理后, 还需扣除背底散射和入射 X 射线强度的归一化. 这是由于实验测量的散射强度除包括样品的散射外, 尚有由空气、狭缝边缘、

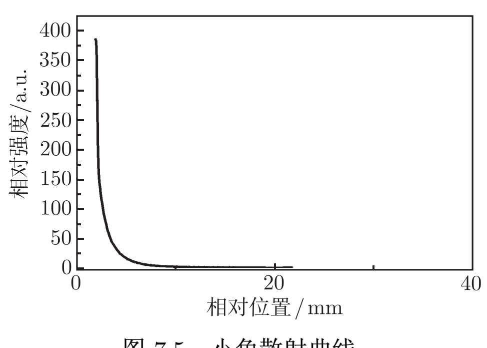


图 7.5　小角散射曲线

载样介质 (如溶剂、母相或胶带纸等) 和样品容器等引起的寄生散射 —— 统称为背底散射, 应该从总测量曲线中将其扣除.

同步辐射光源具有高亮度和高准直性的特点, 与普通 X 射线源不同的另一个特点是入射 X 射线强度随时间缓慢衰减. 因此在作背底散射校正和不同试样间散射强度比较时, 均需对入射 X 射线进行强度的归一化. 这也是不宜采用普通 X 射线装置测试背底散射的方法 (即将试样放在入射狭缝前或是将试样放在探测器的狭缝前) 的原因. 方法是：用去掉样品的空白试样按与测量样品时相同的实验条件测量上述的散射, 然后逐点地从总散射曲线中将其扣除. 这种方法称作背底散射的校正. 扣除背底散射的好坏直接影响到数据分析的精度和结果可靠性. 特别是曲线尾部的散射强度较低, 校正背底散射误差对于计算粒度分布和揭示散射强度尾部的规律, 即 Porod 定律更是十分重要.

图 7.6 给出 (a) 试样 SAXS 测量和 (b) 无样品, 仅有承载样品的介质的 SAXS 测量的实验示意图.

下面讨论如何从两次测量中扣除背底散射和作入射光强归一化. 为了讨论方便, 将试样看成由载样介质和纯样品两部分组成. 如图 7.6(a) 所示, 当一束 X 射线

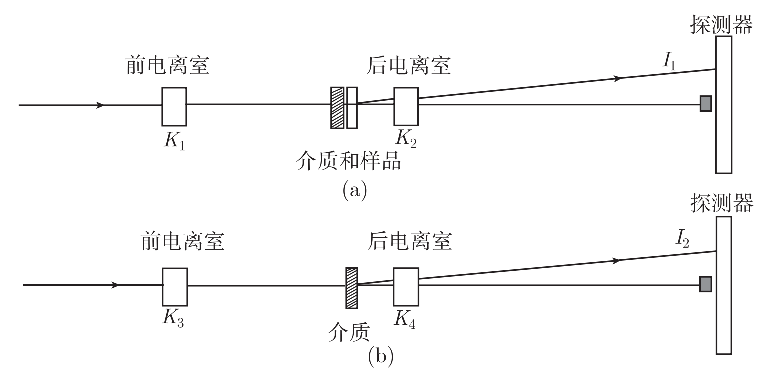


图 7.6　小角 X 射线散射实验测量示意图

入射到试样上时, 由前电离室记录的入射 X 射线强度为 K_1, 经过试样后由后电离室记录的 X 射线强度为 K_2, 到达探测器的试样散射光强为 I_1. 试样的衰减因子 T_s 为

$$T_\mathrm{s} = \frac{K_2}{K_1} \tag{7.7}$$

如图 7.6(b) 所示, 当一束 X 射线入射到载样介质上时, 由前电离室记录的入射 X 射线强度为 K_3, 经过载样介质后, 由后电离室记录的 X 射线强度为 K_4, 到达探测器的背底散射光强为 I_2. 载样介质的衰减因子 T_b 为

$$T_\mathrm{b} = \frac{K_4}{K_3} \tag{7.8}$$

在相同的入射光强和吸收衰减的条件下, 测试到的试样散射强度减去背底散射强度即为纯样品的散射强度, 故不能用 I_1 直接减去 I_2 求纯样品的散射强度. 因为同步辐射光源的 X 射线强度是随时间变化的, 在测量 I_1 时的入射 X 射线强度与测量 I_2 时的入射 X 射线强度不同, 要将其作入射 X 射线强度归一化处理, 即各自除以前电离室计数 K_1 和 K_3. 同时由于测量 I_1 和 I_2 时, 使用样品的衰减因子不同, 必须进行吸收修正, 即各自除以相应的衰减因子. 故纯样品的小角散射强度 $I_\mathrm{s}(h)$ 为

$$\begin{aligned} I_\mathrm{s}(h) &= \frac{I_1(h)}{K_1 \cdot T_\mathrm{s}} - \frac{I_2(h)}{K_3 \cdot T_\mathrm{b}} \\ &= \frac{I_1(h)}{K_1 \cdot K_2/K_1} - \frac{I_2(h)}{K_3 \cdot K_4/K_3} \end{aligned}$$

$$I_\mathrm{s}(h) = \frac{I_1(h)}{K_2} - \frac{I_2(h)}{K_4} \tag{7.9}$$

由此可知, $I_\mathrm{s}(h)$ 虽代表纯样品的小角散射强度, 但仍含有入射 X 射线强度的影响, 即对应于电离室计数为 1 时的入射 X 射线强度所产生的纯样品的小角散射强度. 一般实验时电离室的计数是个大数, 故作图时, 各曲线可以乘以统一的大数.

4. 坐标转换

经过前面处理的数据, 其纵坐标为散射光强, 横坐标为散射光斑到光束中心的垂直距离 L. 一般常用的横坐标为散射角 2θ 或散射矢量 h, 故需对横坐标作如下转换

$$2\theta = \arctan(L/a) \tag{7.10}$$

$$h = 4\pi \sin\theta/\lambda \tag{7.11}$$

式中, a 为样品至探测器的距离; λ 为入射光波长.

7.4.2 小角散射原理[4,8]

当 X 射线照射到试样上, 如果试样内部存在几个至几百纳米尺寸的微颗粒或

密度不均匀区, 则会在入射 X 射线束周围 $2°\sim5°$ 的小角度范围内出现散射 X 射线, 这种现象称为 X 射线小角散射, 或称小角 X 射线散射.

小角 X 射线散射现象的产生是由于 X 射线照射到粒子上, 所有的电子成为散射波源. 当散射波方向与入射光一致时, 这些散射波具有相同相位. 随着散射角的增大, 各散射波之间的相位差也增大, 各散射波之间的相干性逐渐消失, 因此在入射 X 射线束周围小角度范围内存在合成的散射波振幅大于零的区域. 合成散射波的振幅是随着散射角的增大逐渐衰减到零. 散射角的大小为 $2\theta \approx \lambda/D$, 式中 D 为粒子的平均尺寸, λ 为入射 X 射线的波长. 这显示小角 X 射线散射可用于研究粒子的尺寸, 但所研究的粒子的大小被限制在纳米范围内. 因为如果 D 太大, 散射信号被限制在很小的角度内, 实验上很难与直通光束区分开, 如果 D 太小, 散射信号扩展得很宽, 致使信号太弱难于测量.

纳米尺寸的微粒子是产生小角 X 射线散射的一种典型情况. 这些微粒子具有电子密度 ρ, 而其周围介质的电子密度为 ρ_0, 则散射强度将正比于 $(\rho-\rho_0)^2$. 纳米尺寸的微孔洞是产生小角 X 射线散射的另一种情况. 微孔洞与微粒子产生的散射是相同的. 除上述两种典型情况外, 一般情况下, 只要存在某种任意形式的电子密度起伏, 同样产生小角 X 射线散射现象.

另外在高聚物和生物体中, 经常出现由结晶区和非晶区交替排列而形成的长周期结构, 这种长周期结构产生通常的布拉格衍射峰, 由于其周期长度通常在十几纳米附近, 因而其布拉格衍射峰不是落在广角区域, 而是出现在上述的小角散射区. 虽然这种长周期结构的散射现象和微粒子散射在原理上截然不同, 但散射现象都出现在相同的角度范围内, 因此也包括在小角 X 射线散射的研究领域中.

1. 单个电子的散射强度

X 射线照射到物体上时, 物体中的每个电子都变成一个散射源, 一个电子在不同方向的散射强度由汤姆孙公式决定

$$I_{\mathrm{e}}(\theta)=7.9\times10^{-26}I_0\frac{1}{a^2}\frac{1+\cos^2 2\theta}{2} \tag{7.12}$$

式中, I_0 为入射 X 射线强度; a 为试样到探测器的距离, 以 cm 为单位; 2θ 为散射角; 系数 7.9×10^{-26} 为经典电子半径 $[e^2/(\mathrm{mc}^2)]$ 的平方. 因为 2θ 很小, $\cos^2 2\theta$ 近似为 1, 故在小角散射范围内, 单个电子的散射强度与散射角无关.

2. 一个分子或粒子的散射强度

1) 散射振幅

虽然在实验中康普顿不相干散射也出现, 但在小角度区域不相干散射是很弱的, 可以忽略不计. 因此下面讨论只考虑相干散射, 不考虑康普顿散射, 位于一个粒子内部不同位置的电子的散射波之间发生互相干涉. 所谓干涉就是它们的散射波

振幅的互相叠加, 而散射强度是合成振幅的平方. 在小角区域各个电子的散射振幅是相等的, 所不同的是位于不同位置的电子的散射相位不同. 可以用复数 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi}$ 描述一个电子的散射波的相位项, 相位 φ 等于 $2\pi\delta/\lambda$, 其中 δ 为相对于参考点的光程差, λ 为入射 X 射线的波长, 图 7.7 表示入射束与散射束的相位差 φ 关系. 入射方向单位矢量为 $\boldsymbol{S}_0$, 观测方向即散射方向的单位矢量为 $\boldsymbol{S}$, $\boldsymbol{S}$ 与 $\boldsymbol{S}_0$ 之间夹角为散射角以 2θ 表示, 以弧度作单位. 位于相对于原点 O 为 $\boldsymbol{r}$ 的点 A 的电子, 其相对于原点的散射光程差为

$$\delta = \boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{S} - \boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{S}_0 = (\boldsymbol{S}-\boldsymbol{S}_0)\cdot\boldsymbol{r}$$

相应的两个散射波的相位差为

$$\varphi = 2\pi(\boldsymbol{S}-\boldsymbol{S}_0)\cdot\boldsymbol{r}/\lambda = \boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r}$$

式中, $\boldsymbol{h} = 2\pi(\boldsymbol{S}-\boldsymbol{S}_0)/\lambda$ 为散射矢量, $h = |\boldsymbol{h}| = 4\pi\sin\theta/\lambda$.

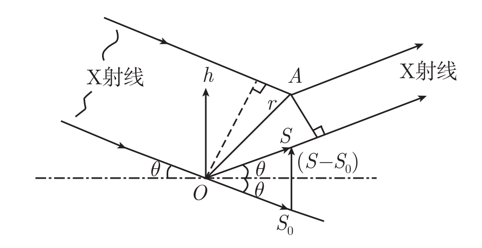


图 7.7　两个电子散射波的相位差

于是位于 A 点的一个电子的散射振幅与相位的积为 $A_{\mathrm{e}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r}}$. A_{e} 代表单个电子的散射振幅, 它是单个电子散射强度的平方根. 将各个电子的散射波叠加求和就可得到合成散射波的振幅. 但是考虑散射体具有庞大的电子数目和单个电子不可能完全定位的事实, 引入电子密度的概念是方便的, 定义电子密度为单位体积中的电子数目, 用 ρ 代表, 则在位置 $\boldsymbol{r}$ 处的体积元 $\mathrm{d}V$ 内的总电子数为 $\rho(\boldsymbol{r})\mathrm{d}V$, 这样电子散射的叠加求和可以由积分过程代替, 体积为 V 的粒子的散射振幅为[4,8]

$$A(\boldsymbol{h}) = A_{\mathrm{e}}\int_V \rho(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}V \tag{7.13}$$

定义粒子的结构因子 $F(\boldsymbol{h})$ 为粒子的散射振幅与单个电子散射振幅之比

$$F(\boldsymbol{h}) = A(\boldsymbol{h})/A_{\mathrm{e}} = \int_V \rho(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}V \tag{7.14}$$

从数学上说, $F(\boldsymbol{h})$ 为粒子内电子密度分布的傅里叶变换.

该积分式是 X 射线散射和衍射的基本方程. 由于在物质外 $\rho(\boldsymbol{r})$ 为零, 故积分可扩展到全空间而不改变其值. 假如, 实验样品的体积足够大 ($>1\mathrm{mm}^3$), 且电子密度是均匀的 $\rho(\boldsymbol{r})=\rho$, 则其结构因子为

$$F(\boldsymbol{h})=\rho\int \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}V=\rho\delta(\boldsymbol{h})$$

式中, $\delta(\boldsymbol{h})$ 为 δ 函数, 这表示仅 $F(0)\neq 0$, 即电子密度均匀的样品不偏转 X 射线.

如果考虑一个原子位于 $\boldsymbol{r}_n$ 处, 如图 7.8 所示, $\boldsymbol{r}$ 是由原点到原子内某点 P 的位置矢量, $\boldsymbol{R}$ 是原子中心到点 P 的矢量, 即 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{R}+\boldsymbol{r}_n$. 则

$$\begin{aligned}F(\boldsymbol{h})&=\int_V \rho(\boldsymbol{R}+\boldsymbol{r}_n)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{h}\cdot(\boldsymbol{R}+\boldsymbol{r}_n)}\mathrm{d}V\\&=\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r}_n}\int\rho(\boldsymbol{R}+\boldsymbol{r}_n)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{R}}\mathrm{d}V\\&=f(\boldsymbol{h})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r}_n}\end{aligned}\tag{7.15}$$

式中

$$f(\boldsymbol{h})=\int\rho(\boldsymbol{R}+\boldsymbol{r}_n)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{R}}\mathrm{d}V\tag{7.16}$$

图 7.8 计算原子散射因子示意图

$f(\boldsymbol{h})$ 称为原子散射因子, 原子的电子密度分布是中心对称的, 且可近似用高斯分布描述

$$\rho(R)=ZN\mathrm{e}^{-KR^2}\tag{7.17}$$

式中, Z 为电子数; K 为高斯分布宽度; N 为归一化常数.

将式 (7.17) 代入式 (7.16) 可以得到

$$f(h)=Z\mathrm{e}^{-(\pi/K)h^2}\tag{7.18}$$

这表示在空间各处的原子散射因子是相同的. 原子散射因子在入射 X 射线方向 (即 $h=0$) 简化为原子内的总电子数 Z, 在小角散射的范围内 $f(h)$ 可以近似为 Z.

对于含有 N 个分离原子的粒子, 位于 $\boldsymbol{r}_j$ 处的原子的原子散射因子为 $f_j(\boldsymbol{h})$, 则总的结构因子为

$$F(\boldsymbol{h})=\sum_j^N f_j(\boldsymbol{h})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r}_j}\tag{7.19}$$

式中, $f_j(\boldsymbol{h})$ 为第 j 个原子的散射因子.

2) 形散函数

规则形状的单个散射体的结构因子是可以推算的. 当散射体内电子密度呈球对称分布时, 取球坐标系式 (7.14) 可写为

$$F(\boldsymbol{h})=\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\rho(r)\mathrm{e}^{\mathrm{i}hr\cos\theta}r^2\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}r$$

$$= \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin(hr)}{hr} \mathrm{d}r \tag{7.20}$$

为了简化积分, 球坐标系的 Z 轴选择 $\boldsymbol{Z}//\boldsymbol{h}$, 设散射体为电子密度均匀的球体, 令 $\rho(\boldsymbol{r}) = \rho_0, r \leqslant R$; $\rho(\boldsymbol{r}) = 0$, $r > R$. 则

$$\begin{aligned}
F(\boldsymbol{h}) &= \int_0^R 4\pi r^2 \rho_0 \frac{\sin(hr)}{hr} \mathrm{d}r \\
&= 4\pi\rho_0 \frac{1}{h^3} \int_0^R hr\sin(hr)\mathrm{d}(hr) \\
&= 4\pi\rho_0 \frac{1}{h^3} [\sin(hR) - hR\cos(hR)] \\
&= \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_0 \frac{3}{(hR)^3} [\sin(hR) - hR\cos(hR)] \\
&= n\frac{3}{(hR)^3} [\sin(hR) - hR\cos(hR)] \\
&= n\phi(hR)
\end{aligned} \tag{7.21}$$

式中, n 为散射体内总电子数; $\phi(x) = \dfrac{3}{x^3}(\sin x - x\cos x)$, 称为球形粒子的形散函数. 其物理意义是该种形状和电子密度分布的颗粒, 平均的一个电子的散射因子. 故以单个电子散射强度为单位的球形散射体的散射强度为

$$i(h) = n^2 \phi^2(hR) \tag{7.22}$$

其他形状颗粒的形散函数要复杂得多, 表 7.1 给出几种常见几何形状粒子的形散函

表 7.1 几种常见几何形状散射体的形散函数

粒子形状	形散函数
圆球[33] (半径为 R)	$\phi(hR) = 3[\sin(hR) - hR\cos(hR)]/(hR)^3$
球壳[34] (外径 R_1, 内径 R_2)	$[R_1^3\phi(hR_1) - R_2^3\phi(hR_2)]/(R_1^3 - R_2^3)$
回转椭球[3] $(R, R, \omega R)$	$\left[\int_0^{\frac{\pi}{2}} \phi^2\left(hR\sqrt{\cos^2\theta + \omega^2\sin^2\theta}\right)\cos\theta\mathrm{d}\theta\right]^{\frac{1}{2}}$
圆柱[35] (高 $2H$, 半径 R)	$\left[\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin^2(hH\cos\theta)}{h^2H^2\cos^2\theta} \times \frac{4J_1^2(hR\sin\theta)}{h^2R^2\sin^2\theta}\sin\theta\mathrm{d}\theta\right]^{\frac{1}{2}}$
薄圆盘[7] (半径 R)	$\frac{\sqrt{2}}{hR}\left[1 - \frac{J_1(2hR)}{hR}\right]^{\frac{1}{2}}$
长纤维[36] (长 $2H$)	$\sqrt{\frac{1}{hH}}\left[\int_0^{2hH}\frac{\sin x}{x}\mathrm{d}x - \frac{\sin^2(hH)}{hH}\right]^{\frac{1}{2}}$
椭球 (半轴 a, b, c)	$\left[\int_0^1\int_0^1 \phi^2\left\{h\left[a^2\cos^2\left(\frac{1}{2}\pi x\right) + b^2\sin^2\left(\frac{1}{2}\pi x\right)(1-y^2) + c^2y^2\right]^{\frac{1}{2}}\right\}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\right]^{\frac{1}{2}}$

数[32]. 表中 $J_1(u)$ 为一阶第一类贝塞尔函数.

3) 散射强度

结构因子 $F(\boldsymbol{h})$ 是个复数, 无法直接测量. 在实验上可以测量的是不同角度的散射强度. 它是散射振幅的平方

$$\begin{aligned}I(h) &= A(\boldsymbol{h}) \cdot A^*(\boldsymbol{h}) \\ &= I_{\rm e}(\boldsymbol{h}) \iint \rho(\boldsymbol{r}_i)\rho(\boldsymbol{r}_j){\rm e}^{{\rm i}\boldsymbol{h}\cdot(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)}{\rm d}V_i{\rm d}V_j \\ &= I_{\rm e}(\boldsymbol{h}) \iint \rho(\boldsymbol{r}_i)\rho(\boldsymbol{r}_j){\rm e}^{{\rm i}\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r}_{ij}}{\rm d}V_iV_j \end{aligned} \tag{7.23}$$

式中, $\boldsymbol{r}_{ij} = \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j$; $I_{\rm e}(\boldsymbol{h}) = A_{\rm e}^2(\boldsymbol{h})$ 为单个电子的散射强度.

在现实的试样中, 粒子是以各种取向存在于空间中, 因此必须对所有可能的空间取向作平均. 粒子平均散射强度为

$$\begin{aligned}\langle I(\boldsymbol{h})\rangle &= \left\langle I_{\rm e}(\boldsymbol{h}) \iint \rho(\boldsymbol{r}_i)\rho(\boldsymbol{r}_j){\rm e}^{{\rm i}\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r}_{ij}}{\rm d}V_i{\rm d}V_j\right\rangle \\ &= I_{\rm e}(h) \iint \rho(\boldsymbol{r}_i)\rho(\boldsymbol{r}_j)\langle{\rm e}^{{\rm i}\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r}_{ij}}\rangle{\rm d}V_i{\rm d}V_j\end{aligned} \tag{7.24}$$

式中

$$\langle{\rm e}^{{\rm i}\boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{r}}\rangle = \frac{\sin(hr)}{hr}$$

则有

$$\begin{aligned}I(h) &= \langle I(\boldsymbol{h})\rangle \\ &= I_{\rm e}(h) \iint \rho(\boldsymbol{r}_i)\rho(\boldsymbol{r}_j)\frac{\sin(hr_{ij})}{hr_{ij}}{\rm d}V_i{\rm d}V_j\end{aligned} \tag{7.25}$$

式 (7.25) 表示, 观察到的散射强度只是散射角 2θ 的函数. 该式为无序固体、溶液、悬浮液或乳胶中粒子的散射强度表示式. 应注意, 式中 $\rho(\boldsymbol{r})$ 是粒子与周围介质或溶剂间的电子密度差, 电子密度均匀的物体是不引起 X 射线偏转的. 如果单个分子或粒子由分离的 N 个原子组成, 利用原子散射因子可将式 (7.25) 写成

$$I(h) = I_{\rm e}(h)\sum_i\sum_j f_i(h)f_j(h)\frac{\sin(hr_{ij})}{hr_{ij}} \tag{7.26}$$

式中, $f_i(h)$ 和 $f_j(h)$ 是原子 i 和原子 j 的散射因子; r_{ij} 为原子 i 和原子 j 之间的距离. 该等式称德拜[9] 公式. 当已知分子内原子的组成和位置时, 可用上式计算该分子的散射强度.

7.4.3　粒子形状和大小

1. 相同形状和大小的粒子系

相同形状和大小的粒子可以制成稀疏分布的固体样品或液体样品, 用小角 X

射线散射实验研究其形状和大小.

1) 吉尼耶 (Guinier) 分析法

在小角度区域, 即小 h 值的情况下可以得到式 (7.25) 的近似表达式[3,4]. 式中 $\sin(hr)/hr$ 可以展开为级数

$$\frac{\sin(hr)}{hr} = 1 - \frac{(hr)^2}{6} + \cdots$$

舍去高次项, 只取前两项, 式 (7.25) 可近似为

$$\begin{aligned} I(h) &= I_{\mathrm{e}}(h)\left[\iint \rho(\boldsymbol{r}_i)\rho(\boldsymbol{r}_j)\mathrm{d}V_i\mathrm{d}V_j - \frac{h^2}{6}\iint \rho(\boldsymbol{r}_i)\rho(\boldsymbol{r}_j)r_{ij}^2\mathrm{d}V_i\mathrm{d}V_j\right] \\ &= I_{\mathrm{e}}(h)\left\{\left[\int \rho(\boldsymbol{r})\mathrm{d}V\right]^2 - \frac{h^2}{6}\iint \rho(\boldsymbol{r}_i)\rho(\boldsymbol{r}_j)r_{ij}^2\mathrm{d}V_i\mathrm{d}V_j\right\} \end{aligned} \tag{7.27}$$

式中

$$r_{ij}^2 = |\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|^2 = |\boldsymbol{r}_i|^2 + |\boldsymbol{r}_j|^2 - 2|\boldsymbol{r}_i||\boldsymbol{r}_j|\cos\phi_{ij} \tag{7.28}$$

将式 (7.28) 代入式 (7.27) 第二项, 并考虑, 如选择粒子的电子密度分布的中心为原点, 则有 $\int \rho(\boldsymbol{r})\boldsymbol{r}\mathrm{d}V = 0$, 即 $\int \rho(\boldsymbol{r}_i)r_i\mathrm{d}V_i = 0$ 和 $\int \rho(\boldsymbol{r}_j)r_j\cos\phi_{ij}\mathrm{d}V_j = 0$. 故可得

$$\begin{aligned} I(h) &= I_{\mathrm{e}}\left\{\left[\int \rho(\boldsymbol{r})\mathrm{d}V\right]^2 - \frac{h^2}{3}\int \rho(\boldsymbol{r})\mathrm{d}V\int \rho(\boldsymbol{r})r^2\mathrm{d}V\right\} \\ &= I_{\mathrm{e}}\left[\int \rho(\boldsymbol{r})\mathrm{d}V\right]^2\left[1 - \frac{h^2}{3}\frac{\int \rho(\boldsymbol{r})r^2\mathrm{d}V}{\int \rho(\boldsymbol{r})\mathrm{d}V}\right] \end{aligned} \tag{7.29}$$

令

$$R_{\mathrm{g}}^2 = \frac{\int \rho(\boldsymbol{r})r^2\mathrm{d}V}{\int \rho(\boldsymbol{r})\mathrm{d}V} \tag{7.30}$$

R_{g} 为粒子对电中心的回转半径.

$$I(0) = I_{\mathrm{e}}\left[\int \rho(\boldsymbol{r})\mathrm{d}V\right]^2 = I_{\mathrm{e}}(\bar{\rho}V)^2 \tag{7.31}$$

式中, $\bar{\rho}$ 为粒子的平均电子密度; V 为粒子的体积; I_{e} 为单个电子的散射强度. 则式 (7.29) 可简化为

$$I(h) = I(0)\left[1 - \frac{h^2}{3}R_{\mathrm{g}}^2\right] \tag{7.32}$$

当 hR_{g} 是小量时, 式 (7.32) 可以进一步简化为指数形式

$$I(h) = I(0)\mathrm{e}^{-h^2 R_{\mathrm{g}}^2/3} \tag{7.33}$$

这是粒子散射的吉尼耶近似表达式. 它是小角散射的重要公式, 表明不论粒子的形状如何, 粒子小角散射曲线是宽度为 R_{g} 的高斯分布曲线. 因为公式推导过程中忽略了 h 的高次项, 故它只适用于小 h 值的情况, 不适用于散射曲线的高角部分, 即大 h 值的部分.

对式 (7.33) 两边取对数有

$$\ln[I(h)] = \ln I(0) - h^2 R_{\mathrm{g}}^2/3 \tag{7.34}$$

以 $\ln[I(h)]$ 对 h^2 作图, 在低角部分曲线趋于以 $R_{\mathrm{g}}^2/3$ 为斜率的直线. 由这种方法可以求出粒子的回转半径 R_{g}. $\ln[I(h)]$-h^2 图称作吉尼耶图. 表 7.2 给出几种常见几何形状粒子的几何尺寸和回转半径的关系.

表 7.2 常见几何形状粒子的回转半径

粒子形状	回转半径 R_{g}
圆球 (半径为 R)	$(3/5)^{1/2}R$
球壳 (外径 R, 内径 CR)	$(3/5)^{1/2}R[(1-C^5)/(1-C^3)]^{1/2}$
回转椭球 $(R, R, \omega R)$	$R[(2+\omega^2)/5]^{1/2}$
圆柱 (高 $2H$, 半径 R)	$(R^2/2+H^2/3)^{1/2}$
薄圆盘 (半径 R)	$R/\sqrt{2}$
长纤维 (长 $2H$)	$H/\sqrt{3}$
长方体 (边长 $2a, 2b, 2c$)	$[(a^2+b^2+c^2)/3]^{1/2}$
立方体 $(2a)$	a
椭球 (半轴 a, b, c)	$[0.2(a^2+b^2+c^2)]^{1/2}$

吉尼耶近似律对任何形状的粒子都适用. 即 $\ln[I(h)]$-h^2 曲线在接近零角度处, 对任何形状的粒子都呈直线关系. 但呈直线关系的角度范围对不同形状粒子是不同的. 对于球状粒子, $\ln[I(h)]$-h^2 曲线在相当大的角度范围 $(hR_{\mathrm{g}} \leqslant 1.3)$ 都呈现直线. 但粒子偏离球状越远, 呈现直线的角度范围越小. 如对于杆状粒子, 只在 $hR_{\mathrm{g}} \leqslant 0.7$ 时呈现直线. 吉尼耶近似律适用于粒子形状和大小均相同, 且稀疏分散的体系.

2) 反复试验法

早期的研究多假定粒子 (或孔洞) 为球形, 如研究粒子 (或孔洞) 的形状, 多由理论计算不同形状粒子 (如球壳、回转椭球、三轴椭球、薄圆盘和圆柱等) 的散射曲线与实验数据比较, 经反复试验后, 确定粒子 (或孔洞) 的形状[8]. 称其为反复试验 (trial and error) 法.

3) 从头开始法

小角散射实验的样品的制备相对简单, 可以是无序的, 即其粒子的排列和取向是随机的, 这使其与完美晶体的衍射实验相比, 丢失很多结构信息, 给出的是低分

辨的结构信息. 小角散射作为结构分析方法的主要困难和挑战是从一维的实验数据中如何提取出物体的三维结构信息. 随着仪器设备 (如同步辐射光源、探测器) 的发展和数据分析方法的进步, 20 世纪 90 年代在小角 X 射线散射的数据分析方法上获得突破性进展, 从一维的实验数据中提取出物体的三维结构信息.

Stuhrmann[37,38] 提出, 当散射体系是由稀疏分散、随机取向的、大小和形状一致的粒子组成 (如稀溶液和气体) 时, 可以用多级展开式方法确定粒子形状. 粒子的形状可用角包络函数 $F(\omega)$ 表示

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} 1, & 0 \leqslant r \leqslant F(\omega) \\ 0, & r \geqslant F(\omega) \end{cases} \tag{7.35}$$

式中, $\rho(\boldsymbol{r})$ 为粒子密度分布函数; $(r,\omega)=(r,\theta,\varphi)$ 为球坐标.

角包络函数 $F(\omega)$ 可方便地多级展开为级数

$$F(\omega) \cong F_L(\omega) = \sum_{l=0}^{L}\sum_{m=-l}^{l} f_{lm} Y_{lm}(\omega) \tag{7.36}$$

式中, $Y_{lm}(\omega)$ 为球谐函数; 多级系数 f_{lm} 为复数,

$$f_{lm} = \int F(\omega) Y_{lm}^{*}(\omega)\mathrm{d}\omega \tag{7.37}$$

一组 f_{lm} 系数表明粒子的形状. 形状表示式 (7.36) 的空间分辨是由截断值 L 确定, 其形状的精确度随着 L 值的增加而增加.

该形状粒子的小角散射强度为

$$I(h) = \sum_{l=0}^{L}\sum_{m=-l}^{l} |A_{lm}(h)|^2 \tag{7.38}$$

式中, 局部散射振幅 $A_{lm}(h)$ 可用幂级数表示

$$\begin{aligned} A_{lm}(h) =& (\mathrm{i}h)^l (2/\pi)^{1/2} \sum_{p=0}^{p_{\max}} \Big((-1)^p f_{lm}^{(l+2p+3)} \\ & \times \{2^p p!(l+2p+3)[2(l+p)+1]!!\}^{-1} h^{2p} \Big) \end{aligned} \tag{7.39}$$

式中

$$f_{lm}^{(q)} = \int [F(\omega)]^q Y_{lm}^{*}(\omega)\mathrm{d}\omega \tag{7.40}$$

A_{lm} 可以由 f_{lm} 的值, 用循环关系式[39] 容易地求出.

由实验获得 N 个 h_i 点的小角散射强度数据 $I_{\exp}(h)$ 后, 用最小二乘法拟合 $I_{\exp}(h)$ 和 $I(h)$, 使其偏差最小, 即可确定形状

$$R_I^2(I_{\exp}, f_{lm}) = \sum_{i=1}^{N}\{[I_{\exp}(h_i) - I(h_i)]^2 W(h_i)\} \times \left\{\sum_{i=1}^{N}[I_{\exp}(h_i)^2 W(h_i)]\right\}^{-1} \tag{7.41}$$

式中, $W(h)$ 为权重函数, 如 $W(h_i) = \sigma^{-1}(h_i)$, $\sigma(h_i)$ 为第 i 点的标准偏差.

Svergun 等对噬菌体 T7 形状的分析研究[40], 表明该方法在生物大分子结构研究中的作用和潜力. 之后, Svergun 和 Stuhrmann 进一步改进了该方法, 成功地研究了核糖体亚基的形状[39], 并对该方法解的唯一性作了研究[41]. 该方法也被称作直接形状确定法或从头开始法.

过去十多年, 小角散射 (包括 X 射线散射和中子散射) 数据分析方法获得进一步发展[42], 使其在生物大分子结构研究中发挥重要作用.

2. 多分散粒子系

多分散粒子系是由形状和电子密度相同, 但尺寸不同的粒子组成的随机取向、稀疏分布的粒子体系. 由式 (7.22), 以单个电子散射强度为单位的单个粒子的散射强度为

$$i(h) = n^2\phi^2(hR)$$

对 N 个具有相同形状, 相同大小的稀疏颗粒系, 如果体系中的粒子全部任意排列, 且各粒子间相距甚远, 略去其间的相干散射作用, 则总的散射强度为

$$I(h) = I_{\mathrm{e}} N n^2 \phi^2(hR) \tag{7.42}$$

式中, N 为粒子数; n 为单个粒子中的电子数; $\phi(hR)$ 为粒子的形散函数.

若所考虑的体系, 粒子形状相同, 大小不相同时, 散射强度和散射角之间的关系就不能用式 (7.42) 处理. 由于粒子大小不同, 形成一定粒度分布. 假设所考虑的体系中粒子的特征尺寸为 r, 体积为 $V(r)$, 粒子数目为 $N(r)$, 该粒子的总质量为 $M(r)$, 则有

$$V(r) = Kr^3, \quad M(r) = DN(r)V(r)$$

式中, D 为粒子密度; K 为常数.

粒子形状相同, 大小不同时, 则粒子的各参量仅为 r 的函数, 位于 $r \sim r + \mathrm{d}r$ 粒子的散射强度, 由式 (7.42) 可知为

$$\begin{aligned} \mathrm{d}I(h) &= I_{\mathrm{e}} N(r) n^2 \phi^2(hr)\mathrm{d}r \\ &= I_{\mathrm{e}} N(r)[\eta V(r)]^2 \phi^2(hr)\mathrm{d}r \end{aligned} \tag{7.43}$$

整个体系的散射强度为

$$I(h) = \int_0^{\infty} \mathrm{d}I(h)$$

$$= I_e \eta^2 \int_0^\infty N(r) V^2(r) \phi^2(hr) \mathrm{d}r$$

$$= I_e \eta^2 K \int_0^\infty N(r) V(r) r^3 \phi^2(hr) \mathrm{d}r$$

$$I(h) = I_e \eta^2 \frac{K}{D} \int_0^\infty M(r) r^3 \phi^2(hr) \mathrm{d}r \tag{7.44}$$

或为

$$I(h) = I_e \eta^2 K^2 \int_0^\infty N(r) r^6 \phi^2(hr) \mathrm{d}r \tag{7.45}$$

式中, $\eta = (\rho - \rho_0)$ 为粒子与周围介质的电子密度差.

式 (7.44) 表明各种特征尺寸粒子的质量 $M(r)$ 与散射强度 $I(h)$ 的关系, 式 (7.45) 表明了各种特征尺寸粒子的数量 $N(r)$ 与散射强度 $I(h)$ 的关系. 实验测量到散射强度 $I(h)$ 后, 根据式 (7.44) 或式 (7.45), 通过数据拟合方法可以求出质量分布函数 $M(r)$ 或粒度分布函数 $N(r)$.

7.4.4　相边界

在大 h 值时, 根据 Porod 定律[8,12] 有

$$\lim_{h\to\infty} [I(h) \cdot h^4] = 2\pi I_e \overline{\rho^2} NS = K_P \tag{7.46}$$

式 (7.46) 表明, 在 h 趋于高值时散射强度与 h^4 成反比, 与粒子的总表面积 S 成正比, 且散射强度与 h^4 的乘积趋于常数 K_P, 这个常数值正比于系统粒子总表面积 NS. 该定律不仅适用于稀疏的电子密度不均匀的两相体系, 而且适用于稠密的电子密度不均匀的两相体系. 可以很好地提供试样的相边界信息.

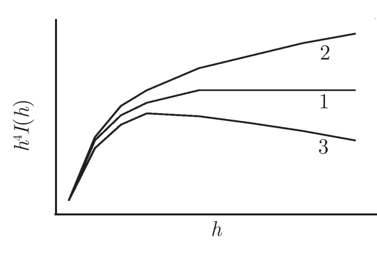


图 7.9　Porod 定律和两种偏离

在粒子存在明锐的相界面和点光源情况下, 试样的散射信号严格遵守 Porod 定律. 否则 h 趋于高值时, $I(h) \cdot h^4$ 不趋于常数. 图 7.9 表明存在的三种情况, 图中曲线 1 为满足 Porod 定律的情况; 曲线 2 表明与 Porod 定律的正偏离, 当 h 趋于高值时, $h^4 I(h)$ 一直增大; 曲线 3 为与 Porod 定律的负偏离, 当 h 趋于高值时, $h^4 I(h)$ 呈下降趋势.

正偏离是由于材料中的热密度起伏、广角衍射对小角区的影响和粒子内电子密度的起伏等因素引起. 负偏离来自模糊的相边界, 即两相间没有明显的相边界, 存在一定宽度的两相间过渡区. 在这个区域内电子密度缓慢地从一个相的电子密度值 ρ_1 变到另一相的电子密度 ρ_2. 如在半晶高聚物中结晶 — 非晶相间存在过渡区, 它导致与 Porod 定律的负偏离.

如果两相体系边界不分明, 有一过渡层存在 (负偏离), 则 Porod 定律修正为

$$\lim_{h\to\infty}[I(h)\cdot h^4]=K\exp(-\sigma^2h^2) \tag{7.47}$$

式中, σ 为两相间过渡层厚度. 以 $\ln[h^4I(h)]$ 对 h^2 作图, 在 h 较大处应获得具有一定斜率的直线, 由直线斜率可求得 σ, 而由直线的截距可得到 K.

7.4.5　分形

分形的概念是由美籍法国数学家曼德尔布罗特[43,44] (B.B.Mandelbrot) 提出的, 分形是局部和整体以某种方式相似的集合. 这种性质常称作自相似性. 自然界中事物的自相似性不是在任何尺度上都成立的, 通常只是在某些特定的尺度范围内才成立. 这个尺度范围被人们称为 “无标度区”.

小角散射研究的无序的固体或液体分形系统分为两类：质量分形和表面分形[45,46]. 质量分形系统是原始粒子或亚单元的集合体. 在质量分形系统中质量的分布 $M(r)$ 满足如下关系

$$M(r)=M_0r^{D_{\mathrm{m}}} \tag{7.48}$$

式中, M_0 为常数; D_{m} 为质量分形维数; r 为球面的半径; $M(r)$ 为半径为 r 的球面内的质量. 对于固体的质量分形系统, 即不是由分离的点组成系统, 其 D_{m} 的值在 $1\leqslant D_{\mathrm{m}}<3$ 的范围内.

表面分形系统含有一个或多个分形表面, 有表面分形维数 D_{s}. 分形表面的面积值依赖于测量面积时使用的尺度大小. 当用个数最少的球覆盖于表面的方法来测量总表面面积时, 测量的分形表面的面积 $A(r)$ 为

$$A(r)=A_0r^{2-D_{\mathrm{s}}} \tag{7.49}$$

式中, A_0 为常数; r 为用于测量面积的球的半径; 该球横截面积是 πr^2; D_{s} 为表面分形的分形维数, D_{s} 的值在 $2\leqslant D_{\mathrm{s}}<3$ 的范围. 对于光滑的非分形表面, $D_{\mathrm{s}}=2$.

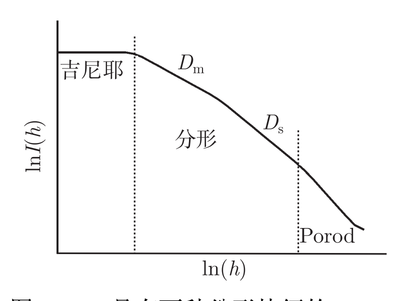


图 7.10　具有两种份形特征的 SAXS 分区示意图

分形系统的小角散射实验曲线如图 7.10 所示, 分为三个区域：

(1) 当 $h\leqslant 1/R$ 时, 为吉尼耶区.

R 为分形散射体的等效半径. 在该范围内, 分形散射体作为一个单粒子参与散射过程. 由该区的小角散射强度可以求解分形散射体的回转半径 R_{g}.

(2) 当 $1/R<h\leqslant 1/r_0$, 为分形区.

在该区域小角散射强度有如下关系

$$I(h) \propto h^{-\alpha} \tag{7.50}$$

式中, α 为大于零的常数; r_0 为组成分形散射体的原始粒子的半径. 分形系统的分维数可由 α 求出, 由式 (7.50) 可知 α 值由 $\ln I(h)$ 对 $\ln h$ 的曲线的斜率确定. 当 $0 < \alpha < 3$ 时, 散射体为质量分形, 分维数 $D_{\mathrm{m}} = \alpha$; 当 $3 < \alpha < 4$ 时, 散射体为表面分形, 其分维数 $D_{\mathrm{s}} = 6 - \alpha$. 可知由 α 值的大小可以区分分形系统的类型.

(3) 当 $1/r_0 < h < 1/b$ 时, 为 Porod 律区.

其中 b 为原子间间距. 该区的数据遵守 Porod 定律, 可用于探测组成分形散射体的基元粒子的形状.

7.4.6 相关函数和距离分布函数

1. 相关函数

由式 (7.25), 粒子的平均散射强度为

$$I(h) = \langle I(\boldsymbol{h}) \rangle = I_{\mathrm{e}} \iint\limits_{V} \rho(\boldsymbol{r}_i)\rho(\boldsymbol{r}_j)\frac{\sin(hr)}{hr}\mathrm{d}V_i\mathrm{d}V_j$$

式中, $\mathrm{d}V_i$ 为 $\boldsymbol{r}_i$ 处的体积元; $\mathrm{d}V_j$ 为 $\boldsymbol{r}_j$ 处的体积元, 令 $\boldsymbol{r}_i = \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{r}$, 则 $r = |\boldsymbol{r}| = |\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|$.

上式可以改写为

$$I(h) = I_{\mathrm{e}} \int_V \left[\int_V \rho(\boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}_j)\mathrm{d}V_j\right]\frac{\sin(hr)}{hr}\mathrm{d}V_i \tag{7.51}$$

引入相关函数 $\gamma(r)$, 定义为

$$\gamma(r) = \left\langle \int_V \rho(\boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}_j)\mathrm{d}V_j \right\rangle_{\Omega} \tag{7.52}$$

在球坐标系中, $\mathrm{d}V = r^2\mathrm{d}r\mathrm{d}\Omega$, 利用式 (7.52) 可将式 (7.51) 改写为

$$I(h) = 4\pi \int_0^{\infty} r^2\gamma(r)\frac{\sin(hr)}{hr}\mathrm{d}r \tag{7.53}$$

$\gamma(r)$ 可以通过傅里叶反变换求出

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2}\int_0^{\infty} h^2 I(h)\frac{\sin(hr)}{hr}\mathrm{d}h \tag{7.54}$$

相关函数 $\gamma(r)$ 与粒子的电子密度分布有关, 其具有以下特性. 由式 (7.54) 可知, $\gamma(r)$ 的原点为

$$\gamma(0) = \frac{1}{2\pi^2}\int_0^{\infty} h^2 I(h)\mathrm{d}h \tag{7.55}$$

当 $r=0$ 时, 由式 (7.52) 可知

$$\gamma(0)=\int_V \rho(r_j)\rho(r_j)\mathrm{d}V_j=\int_V \rho^2(r)\mathrm{d}V=\overline{\rho^2}V \tag{7.56}$$

若粒子的最大尺寸为 $D_{\max}$, 当 $r \geqslant D_{\max}$ 时, $\gamma(r)=0$. 由式 (7.55) 和式 (7.56), 可知

$$Q=\int_0^{\infty} h^2 I(h)\mathrm{d}h=2\pi^2\overline{\rho^2}V \tag{7.57}$$

Q 为积分不变量, 与系统的电子密度均方起伏 $\overline{\rho^2}$ 相关, 而与系统的空间结构特性无关.

2. 距离分布函数

距离分布函数 $p(r)$ 定义为

$$p(r)=r^2\gamma(r) \tag{7.58}$$

由式 (7.53) 可知

$$I(h)=4\pi\int_0^{\infty} p(r)\frac{\sin(hr)}{hr}\mathrm{d}r \tag{7.59}$$

式 (7.59) 的傅里叶反变换为

$$p(r)=\frac{r^2}{2\pi^2}\int_0^{\infty} h^2 I(h)\frac{\sin(hr)}{hr}\mathrm{d}h \tag{7.60}$$

由于 $p(r)=r^2\gamma(r)$, 故当 r 等于或大于粒子的最大尺寸 $D_{\max}$ 时, $p(r)=0$, 故可以用相应的 r 值确定粒子的最大尺寸 $D_{\max}$. 另由 $p(r)$ 的曲线形状可以更直接地推出粒子的形状信息[8,47].

为了确定 $D_{\max}$ 的精确值, 常利用如下关系：

$$R_{\mathrm{g}}^2=\int_0^{D_{\max}} r^2 p(r)\mathrm{d}r\Big/2\int_0^{D_{\max}} p(r)\mathrm{d}r \tag{7.61}$$

由式 (7.61) 计算回转半径 R_{g} 值, 与吉尼耶图推出的 R_{g} 值比较, 可以最终估计 $D_{\max}$ 值.

由式 (7.31) 和式 (7.59) 可知

$$I(0)=\left[\int_V \rho(\bar{r})\mathrm{d}V\right]^2=4\pi\int_0^{D_{\max}} p(r)\mathrm{d}r=(\bar{\rho}V)^2 \tag{7.62}$$

7.5 应用实例

本节用北京同步辐射装置用户的实验举例. 先通过对聚苯乙烯/甲苯/CO_2 体

系压缩流体抗溶剂过程的同步辐射小角散射研究说明如何实验和处理数据[57].

近年来, 压缩流体 (包括超临界流体) 在高分子科学和工程研究领域已逐渐成为越来越重要的溶剂体系. 超临界二氧化碳 (SC CO_2), 由于其自身的许多优点, 如黏度低、扩散性好、无毒、不燃烧以及便宜、易得等, 被认为是一种理想的绿色溶剂, 利用它来制备性能良好的高分子材料已成为一个快速发展的研究领域, 受到了人们的普遍关注. 气体抗溶剂技术 (GAS) 是其中最重要的技术手段之一, 通过 GAS 所得到的产物尺寸分布较窄, 溶剂和产物分离方便使得这项技术倍受青睐. 当超临界流体溶解在溶液中后, 可使溶剂对溶质的溶解能力降低, 使溶质在适当的条件下部分或全部析出. 在 GAS 过程中, 沉淀析出物的形态 (如粒子尺寸、分布等) 可以用温度、压力、溶液浓度等进行调节. 重点放在研究加入抗溶剂过程中高分子链尺寸和构象的变化, 对这一问题的研究具有尤为深远的理论和应用价值.

实验用聚苯乙烯 (PS) 由中国科学院化学研究所提供, 重均分子量为 7.8×10^4g/mol, 分子量分布指数为 1.1. 溶剂甲苯由北京化工厂提供, 纯度为分析纯. 实验中采取称重法配置不同浓度的高分子溶液, PS 在甲苯中分别配置成五种不同的浓度, 4.6×10^{-4}g/cm^3、6.9×10^{-4}g/cm^3、1.07×10^{-3}g/cm^3、3.2×10^{-3}g/cm^3 和 9.2×10^{-3}g/cm^3.

SAXS 实验的主要装置由以下几部分组成：CO_2 气缸瓶、高压泵、数字压力表 (压力传感器 FOXBORO/ICT 和指示器, 可精确至 ±0.025MPa)、高压 SAXS 样品池、铂电阻温度计、温度控制器以及各种阀门和接头. 高压 SAXS 样品池构造如图 7.11 所示, 主要包括不锈钢池体, 两片厚度为 0.4mm, 直径为 8mm 的金刚石窗. 池体外部采用电热丝和绝热带缠绕 (图中并未给出). 光谱池的光程和容积分别为 1.5mm 和 2.70cm^3. 池中还有一个不锈钢小球, 相当于搅拌磁子, 以使 SAXS 测量之前, 体系快速达到平衡. 池子的温度控制器可使其温度波动在 ±0.1K.

SAXS 实验在北京同步辐射装置 4B9A 光束线小角散射实验站进行. 实验中数

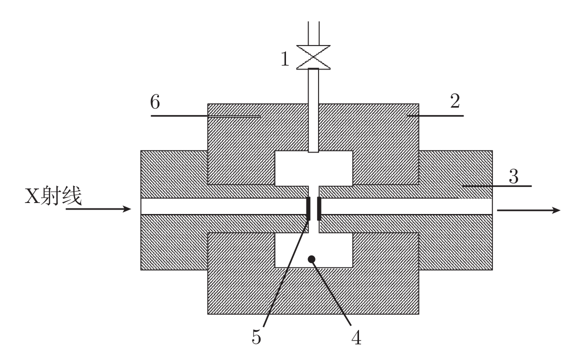


图 7.11 高压 SAXS 样品池构造图

1. 进气阀门; 2. 池体; 3. 封头; 4. 不锈钢磁子; 5. 金刚石窗; 6. 铂电阻温度计

据采集时间为 3min. 测量了从 $h = 0.05\text{nm}^{-1}$ 到 $h = 1.5\text{nm}^{-1}$ 的散射光强, 散射矢量 $h = 4\pi \sin\theta/\lambda$, 其中 2θ 和 λ 分别为散射角和 0.154nm 的入射光波长. 样品到探测器的距离为 1.470m. 200mm×400mm 的 BAS-2500 Fuji 成像板为探测器, 其最小分辨率为 50μm. 狭缝寄生散射、溶剂散射、真空管和探测器之间残留的空气散射等都作为背底散射扣除. 值得注意的是, 每次测量时, 都将同温同压下的溶剂和抗溶剂的散射信号作为背底散射扣除, 这样就能得到高分子链的信息. 同时还考虑了入射 X 射线的衰减和吸收对实验的影响. 实验时, 先向高压 SAXS 样品池充入少量 CO_2, 以排除池中空气, 然后根据需要注入定量溶液, 同时控制池子的温度恒定在所需温度. 在一定温度下向池子内加压, 搅拌以使 CO_2 气体溶解在溶液中, 待体系达到平衡后, 进行 SAXS 测定.

对 PS/甲苯/CO_2 体系分别在不同 PS 浓度以及不同 CO_2 压力下进行了 SAXS 测量. 图 7.12 给出了浓度 $C_0 = 4.6 \times 10^{-4}\text{g/cm}^3$ 时, 加入不同压力 CO_2 后, 溶质的散射强度和散射矢量的双对数坐标曲线, 其中 $I_{\exp}(h, C)$ 是 PS 链的散射强度.

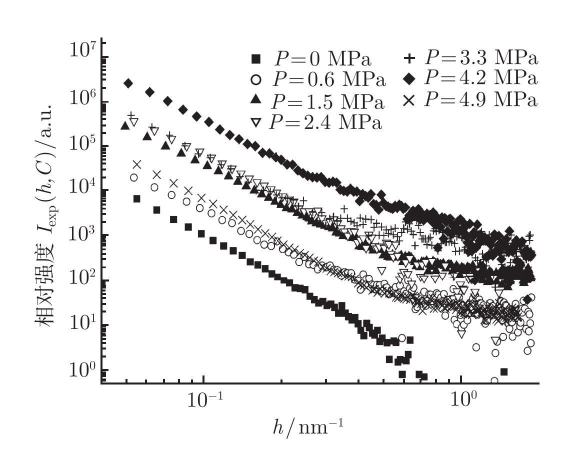


图 7.12 不同抗溶剂 CO_2 压力下, SAXS 的散射强度曲线 ($C_0 = 4.6 \times 10^{-4}\text{g/cm}^3$)

从图 7.12 中可以看到, 随着抗溶剂压力的增加, 散射强度在增加, 但当压力超过雾点压力后, 散射强度明显降低 (该条件下的 P_c 为 4.7MPa). X 射线小角散射是由溶质和溶剂间电子密度的差异造成的. 因此, 散射强度的增加可能是由 PS 链的形态发生变化导致的. 压力超过 P_c 后, 散射强度的降低可能是由于此时溶质从溶剂中析出, 偏离了 X 射线的收集区导致的, 这方面的工作有待于进一步研究.

图 7.13 给出了当向不同初始浓度的溶液中加入 2.4MPa 的 CO_2 时, 溶质的散射强度和散射矢量的双对数坐标曲线. 溶液浓度对散射强度的影响是多方面的, 迄今为止还没有一个公式能定量地对其表征, 但从得到的实验曲线来看, 浓度对散射强度的影响是很大的.

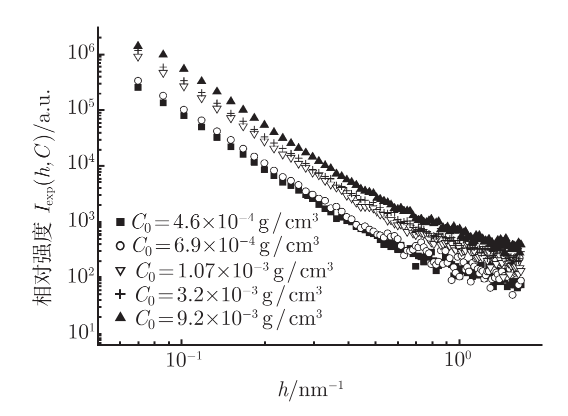


图 7.13 抗溶剂 CO_2 压力为 2.4MPa 时, 初始浓度对 SAXS 散射曲线的影响

为了从以上的实验数据中得到有关高分子的形态信息和溶液的热力学信息, 需要对上述数据进行必要的数据处理.

当 X 射线照射到高分子溶液样品上时, 根据 Zimm 等的研究, 体系的散射强度 $I_{\exp}(h,C)$ 和散射矢量 h 以及聚合物溶液的浓度 C (其单位通常是 g/cm^3) 之间的关系为

$$\frac{K\cdot C}{I_{\exp}(h,C)}=\frac{1}{M_{\mathrm{w}}I_{\mathrm{n}}(h)}+2A_2Q(h)C+\cdots \tag{7.63}$$

式中, K 为光学仪器常数; A_2 为用于表征溶剂化能力大小的第二维里系数; M_{w} 为溶质的重均分子量; $I_{\mathrm{n}}(h)$ 为单个颗粒的理论散射函数. 当散射矢量为 0 时, $I_{\mathrm{n}}(0)=1$, $Q(0)=1$. 式 (7.63) 右侧第一项反映聚合物分子内干涉引起的 X 射线散射, 第二项则反映了分子间干涉所引起的 X 射线散射.

当 $h\to0$, 并且只考虑式 (7.63) 中右侧前两项, 可以分别得到以下两式

$$\lim_{h\to0}\frac{K\cdot C}{I_{\exp}(h,C)}=\frac{1}{M_{\mathrm{w}}}(1+2A_2\cdot M_{\mathrm{w}}\cdot C) \tag{7.64}$$

或

$$\frac{1}{M_{\mathrm{w}}\cdot C}=-2A_2+\frac{K}{I_{\exp}(0,C)} \tag{7.65}$$

K 和 A_2 可以分别从 $1/M_{\mathrm{w}}C$ 和 $1/I_{\exp}(0,C)$ 曲线的斜率和截距得到.

当 $C\to0$, 可得到下式:

$$\lim_{c\to0}\frac{K\cdot C}{I_{\exp}(h,C)}=\frac{1}{M_{\mathrm{w}}\cdot I_{\mathrm{n}}(h)}=\frac{1}{M_{\mathrm{w}}}\left(1+\frac{\langle R_{\mathrm{G}}^2\rangle}{3}\cdot h^2\right) \tag{7.66}$$

式 (7.66) 对 h^2 作图, 可以得到表征聚合物分子链大小的平均回转半径 $\langle R_{\mathrm{G}}^2\rangle^{1/2}$.

利用式 (7.65) 可以得到不同抗溶剂压力下的 A_2 和 K, 不同初始浓度的 $I_{\exp}(h, C)$ 和 h 的双对数坐标曲线也由实验数据给出, 对溶液浓度 C 进行校正之后, 再将

实验数据外推到 $h=0$, 就可以得到 $I_{\exp}(0,C)$ 的值. 图 7.14 给出了在不同抗溶剂压力下 $1/M_{\mathrm{w}}C$ 和 $1/I_{\exp}(0,C)$ 的曲线. 由曲线的斜率和截距可得到 K 和 A_2.

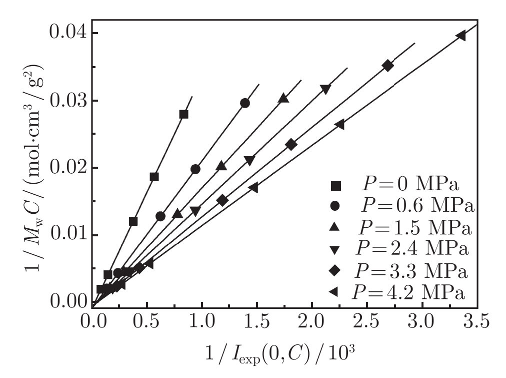


图 7.14 在不同抗溶剂压力下, 用 $1/M_{\mathrm{w}}C$ 对 $1/I_{\exp}(0,C)$ 作图

为了由式 (7.66) 计算平均回转半径 $\langle R_{\mathrm{G}}^2\rangle^{1/2}$, 需要预先知道 $KC/I_{\exp}(h,C)_{C=0}$ 的值, 该值可以通过 $KC/I_{\exp}(h,C)$ 和 C 作图的外推得到. 如图 7.16 所示, $KC/I_{\exp}(h,C)_{C=0}$ 和 h^2 的曲线是线性的, 根据式 (7.66) 可以通过其斜率得到 $\langle R_{\mathrm{G}}^2\rangle^{1/2}$, 计算结果见表 7.3.

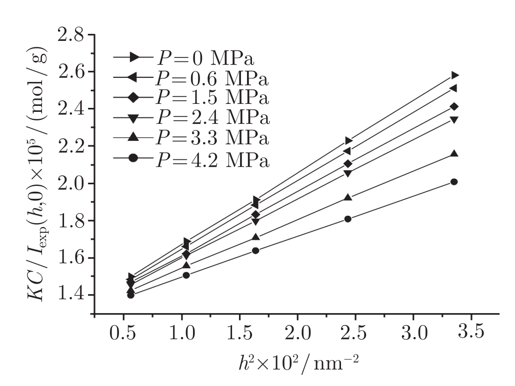


图 7.15 在不同抗溶剂压力下, 用 $KC/I_{\exp}(h,0)$ 对 h^2 作图

如表 7.3 所示, 随着抗溶剂 CO_2 压力的增加, PS 的平均回转半径 $\langle R_{\mathrm{G}}^2\rangle^{1/2}$ 减小, 说明随着抗溶剂的加入, PS 链不断收缩. 甲苯是 PS 的良溶剂, PS 链段和甲苯之间的相互作用较大, 使得 PS 呈无规线团的构象; 随着 CO_2 加入, 溶剂与 PS 的作用减弱, 使得 PS 链段自身之间的相互作用增强, 分子链发生塌陷, 而使 R_{G} 减小.

第二维里系数 A_2 与溶剂溶解聚合物的溶剂化能力有关, 表征了高分子在溶液中的远程相互作用. 正如预计的那样, A_2 和 CO_2 压力密切相关. 随着抗溶剂压力

表 7.3 不同 CO_2 压力下的仪器常数 K、第二维里系数 A_2、平均回转半径 $\langle R_G^2\rangle^{1/2}$、指数 α 和分形维数 D

P/MPa	K/(cm³·mol/g²)	A_2/(cm³·mol/g²)	$\langle R_G^2\rangle^{1/2}$/nm	α	D
0	34.72	0.000 51	9.55	3.12	2.88
0.6	22.00	0.000 48	9.28	2.53	2.53
1.5	17.85	0.000 44	8.90	2.74	2.74
2.4	15.36	0.000 38	8.63	2.80	2.80
3.3	13.35	0.000 34	7.84	2.93	2.93
4.2	11.97	0.000 30	7.13	2.98	2.98

的增加, A_2 不断降低, 说明甲苯对 PS 的溶解能力随着抗溶剂 CO_2 的加入而降低.

和高分子链形态相关的更多信息可由散射强度 $I(h)$ 与散射矢量的双对数曲线作分形数据处理得到, 已知具有分形特征的物体其实验采集到的 $\ln I$ 和 $\ln h$ 曲线的中间波矢区呈线性分布. 图 7.16 给出了 $C_0 = 4.6{\times}10^{-4}\text{g/cm}^3$ 时, 加入不同压力 CO_2 后, 溶质的散射强度和散射矢量的 $\ln I$ 和 $\ln h$ 曲线. 如图 7.16 所示, 当 $h > 0.1\text{nm}^{-1}$, 实验曲线基本呈直线分布并且所有的曲线都有指数规律出现, 说明所研究的体系具有 “自相似” 特征. 在其他抗溶剂压力下也观察到相似的现象, 只不过指数 α 和抗溶剂压力密切相关 (α 可由 $\ln I_{\exp}(h,C)$ 和 $\ln h$ 曲线的斜率得到), 计算结果也在表 7.3 中给出, 可以看到 α 随着抗溶剂压力的增加而增加. 根据式 (7.50) 可以得到不同抗溶剂压力下, PS/甲苯溶液体系的分形维数, 计算结果列于表 7.3 中.

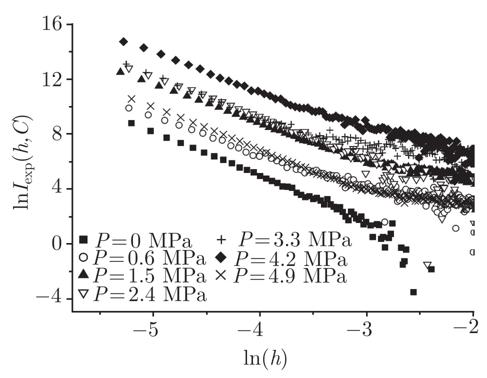


图 7.16 不同抗溶剂 CO_2 压力下, 用 $\ln I_{\exp}(h,C)$ 对 $\ln h$ 作图 ($C_0 = 4.6 \times 10^{-4}\text{g/cm}^3$)

这些结果均说明所研究的高分子体系具有分形特征, 在不同抗溶剂压力下所得到的分形维数分别为 $D = 2.88, 2.53, 2.74, 2.80, 2.93, 2.98$. 这些分数形式的分形维数对于具有 “自相似” 特征的无序物体体系是非常常见的, 表明该体系的整体和局部之间具有不依赖于尺度变化的相似性. 换句话说, 假如从一个高分子链段上截取两段不同尺寸的片段, 则较小的一段看上去只是原尺寸按比例的微缩, 而其结构保持不变. 所研究的高分子链的分形维数为 2.53~2.98, 说明高分子链的内部结构介于

球形分子链结构 ($D = 3.0$) 和其在热力学的良溶剂中所呈现的完全伸展的无规线团构象之间 ($D = 2.0$). 当抗溶剂压力从 0.6MPa 增加到 4.2MPa 时, 高分子链的质量分布为 $M(r) = M_0 r^{2.53\sim2.98}$, 表明分形维数 D 是高分子链紧密程度的一种量度, 分形维数越大, 结构越致密, 分形维数越小, 结构越疏松. 从表 7.3 可以看出, 在增加抗溶剂 CO_2 的压力过程中, 分形维数增加, 说明高分子链在这一过程中由近似无规线团的构象发展成一种致密的近似球形的形状.

利用 SAXS 理论中的 Porod 定理可研究高分子溶液的相界面性质, 前节中已经有所讨论. 这里利用该定理讨论 PS/甲苯/CO_2 体系压缩流体抗溶剂过程中高分子链和溶液的相互作用. 甲苯是 PS 链的良溶剂, 当 PS 链溶解于甲苯中时, 高分子链和甲苯之间存在着强烈的相互作用, 造成它们之间的高度溶剂化层. 随着抗溶剂压力的增加, 甲苯/ CO_2 共混溶剂和 PS 链间的相互作用渐渐减弱, 而 PS 链段自身之间的相互作用加强, 溶剂的溶剂化能力降低, 超过雾点压力后, 溶质会析出. 那么, 溶液的溶剂化能力的改变对相界面是否有影响? 为此, 图 7.17 给出了抗溶剂 CO_2 压力为 1.5MPa 和 4.9MPa, 初始浓度为 4.6×10^{-4}g/cm^3 时, PS 链在溶液中的 Porod 曲线, 可以看到, 雾点压力前后 PS 链的散射曲线均不符合 Porod 定律, 而是呈明显的正偏离趋势. 这说明, 雾点压力前后体系中除 PS 链聚集体所形成的散射体外还存在微电子密度不均匀区, 这正是高分子溶液的特征之一. 说明该高分子溶液体系既不是一个具有明锐相界面的两相体系也不是存在模糊的相边界的三相体系. 造成高分子溶液散射信号发生正偏离的原因是比较复杂的, 这方面的工作有待于进一步研究.

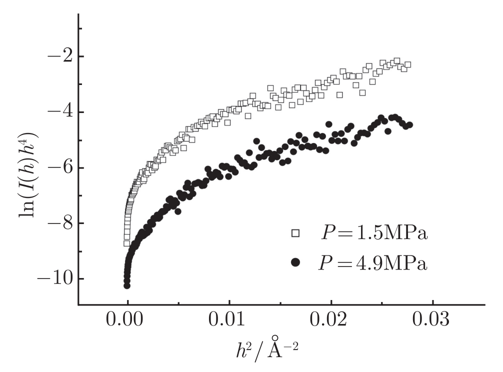


图 7.17 抗溶剂 CO_2 压力为 1.5MPa 和 4.9MPa 时, PS 链的 Porod 曲线 ($C_0 = 4.6 \times 10^{-4}$g/cm^3)

以下分类列出北京同步辐射装置的用户的部分实验研究.

1. 分形特性的研究

研究大分子凝胶化的分形特征[48], 研究了苯乙烯–二乙烯基苯的凝胶化反应、

分形维数的变化, 定量认识了该化学反应的规律.

研究以正硅酸乙酯 (TEOS) 为前驱体, 聚乙二醇 (PEG) 为改性剂, 在碱催化条件下制备出不同结构特性的 SiO_2 溶胶的网络结构与分形特性[49,50], 得到分形特性与制备条件之间的关系.

研究在不同聚合条件下苯乙烯–对乙烯基苯甲酸两亲性嵌段聚合物的聚集行为[51]. 发现聚合物胶束具有质量分形特征, 且胶束的形态和结构取决于嵌段聚合物的组成、浓度以及溶剂的性质等因素.

2. 粒子尺寸和形状的研究

研究嗜盐菌紫膜蛋白在不同浓度的洗涤剂溶液中, 其回转半径分布的变化[52].

研究溶胶–凝胶方法制备的二氧化硅干凝胶的孔径和比表面[53,54].

研究聚苯乙烯/四氢呋喃/CO_2 体系压缩流体抗溶剂过程中聚苯乙烯链的尺寸和构象变化[55]. 发现随着抗溶剂压力的增加, 第二 Virial 系数 A_2 和聚苯乙烯链的均方回转半径均减小.

研究聚苯乙烯/甲苯/CO_2 体系压缩流体抗溶剂过程中聚苯乙烯链的尺寸和构象变化[56,57]. 随着抗溶剂压力的增加, 第二 Virial 系数 A_2、聚苯乙烯链的均方回转半径均减小, 而分形维数变大.

研究由不同城市固体垃圾制备而成的活性炭的孔结构[58], 为垃圾的资源化、能源化综合利用探寻新途径.

研究 Al-Zn-Mg-Cu 合金时效过程微结构的变化[59]. 研究了合金沉淀析出相尺寸和体积分数随时效温度及时效时间的变化规律.

研究在洗涤剂溶液中集光复合物 LH2 膜蛋白的拓扑形状[60], 使用椭球体的理论散射曲线与实验曲线拟合的方法, 及从头开始法分别对其拓扑形状进行了分析研究. 分析结果表明 LH2 的形状呈扁圆盘形.

3. 相界面的研究

研究用水热法制备的多种有序结构的介孔硅材料的平均孔径和界面层特性[61~63]. 该介孔硅材料可用于催化、分离和制药等领域.

研究结晶聚合物的微结构[64], 测定其相关函数和过渡层厚度.

董宝中

参 考 文 献

[1] Krishnamurti P. Indian J Phys, 1930, (5): 473–500.
[2] Warren B E. J Chem Phys, 1934, (2): 551–555.
[3] Guinier A. Ann Phys, 1939, (12): 161–237.

[4] Guinier A, Fournet G. Small Angle Scattering of X - Rays, New York, John Wiley and Sons Inc, 1955.

[5] Hosemann R, Physik Z. 1939, (113): 751–768.

[6] Hosemann R, Kolloid Z. 1950, (117): 13–41.

[7] Kratky O, Porod G. J Colloid Sci, 1949, (4): 35–70.

[8] Kratky O, Porod G. General theory. *In*: Glatter O, Kratky O. Small Angle X-Ray Scattering. London: Academic Press Inc, 1982: 3–50.

[9] Debye P. Ann Physik, 1915, (46): 809–823.

[10] Debye P, Anderson H R, Brumberger H. J Appl Phys, 1957, (28): 679–783.

[11] Porod G. Acta Physica Austriaca, 1948, (2): 255–292.

[12] Porod G, Kolloid-Z, 1951, (124): 83–114.

[13] Müller K. Experimental practice. *In*: Glatter O, Kratky O. Small Angle X-Ray Scattering, London: Academic Press Inc, 1982: 215–235.

[14] Shannon C E, Weaver W. The Mathematical Theory of Communication. Urbana: University of Illinois Press, 1949.

[15] Walter G, Kranold R, Becherer G. Stud Biophys, 1974, (47): 49–62.

[16] Stuhrmann H B. Adv Polym Sci, 1985, (67): 124–163.

[17] Kühnholz O, J Appl Cryst, 1991, (24): 811–814.

[18] Kirby N, Cookson D, Buchkley C, et al. J Appl Cryst, 2007, (40): s402–s407.

[19] Goudeau P, Fontaine A, Naudon A, et al. J Appl Cryst, 1986, (19): 19.

[20] Regan M J, Bienenstock A. Phys Rev, 1995, (51): 12170.

[21] Parkin S S, Bhadra R, Roche K P. Phys Rev Lett, 1991, (66): 2152.

[22] Fischer H E, Fischer H, Durand G, et al. Nucl Instrum Meth Phys Res B, 1995, (97): 402.

[23] Ding Y S, Hubbard S R, Hodgson R A, et al. Macromolecular, 1988, (21): 1698.

[24] Haubold H G, Wang X H, Goerigk G, et al. J Appl Cryst, 1997, (30): 653.

[25] Rasmussen F B, Molenbroek A M, Clausen B S, et al. J Catal, 2000, (190): 205–208.

[26] Rasmussen F B, Sehested J, Teunissen H T, et al. Appl Catal, 2004, (267): 165–173.

[27] Bruckner R, Lembke U, Kranold R. et al. Nucl Instrum Meth Phys Res B, 1995, (97): 190–193.

[28] Krosigk G V, Cunis S, Gehrke R, et al. Nucl Instrum Meth Phys Res A, 2001, (467–468): 1088–1091.

[29] Akiyama S, Takahashi S, Kimura T, et al. Proc Natl Acad Sci USA, 2002, (99): 1329–1334.

[30] Pollack L, Tate M W, Finnefrock A C, et al. Phys Rev Lett, 2001, (86): 4962–4965.

[31] Pollack L, Tate M W, Darnton N C, et al. Proc Natl Acad Sci USA, 1999, (96): 10115–10117.

[32] Kaelble E F. Handbook of X-Rays. New York: Mc GrawHill, 1967: 16–3, 16–5, 16–11.

[33] Rayleigh L, Proc Roy Soc (London), 1914, (A90): 219.
[34] Oster G. Acta Cryst, 1952, (5): 1–6.
[35] Fournet G. Bull Soc Franc Minéral et Crist, 1951, (74): 39–113.
[36] Neugebauer T. Ann Physik, 1943, (42): 509.
[37] Stuhrmann H B. Acta Cryst A, 1970, (26): 297–306.
[38] Stuhrmann H B. Z Phys Chem (Frankfurt am Main), 1970, (72): 177–198.
[39] Svergun D I, Stuhrmann H B. Acta Cryst A, 1991, (47): 736–744.
[40] Svergun D I, Feigin L A, Schedrin B M. Acta Cryst A, 1982, (38): 827–835.
[41] Svergun D I, Volkov V V, Kozin M B, et al. Acta Cryst A, 1996, (52): 419–426.
[42] Svergun D I. J Appl Cryst, 2007, (40): s10–s17.
[43] Mandelbrot B B. Fractals: Form , Chance and Dimension, New York: Freeman, 1977.
[44] Mandelbrot B B. The Fractal Geometry of Nature. New York: Freeman, 1983.
[45] Pfeifer P, Obert M. Fractals: basic concepts and terminology. *In*: Avnir D. The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry, Chichester, England: Wiley, 1989: 11–43.
[46] Schmidt P W. Some fundamental concepts and techniques useful in small-angle scattering studies of disordered solids. In: Brumberger H. Mordern Aspects of Small - Angle Scattering. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1993: 1–56.
[47] Svergun D I, Koch M H J. Rep Prog Phys, 2003, (66): 1735–1782.
[48] Zuo J, Chen T, Ran S, et al. Science in China (Series B), 1996, (39): 468–476.
[49] 孙继红, 李志宏, 范文浩等. 化学物理学报, 1999, (12): 570–574.
[50] 徐耀, 李志宏, 范文浩等. 物理学报, 2003, (52): 442–447.
[51] 荣利霞, 魏柳荷, 董宝中等, 物理学报, 2002, (51): 1773–1777.
[52] Dong B Z, Sheng W J, Yang H L. et al. J Appl Cryst, 1997, (30): 877–879.
[53] 李志宏, 孙继红, 吴东等. 科学通报, 2000, (45): 706–710.
[54] 徐耀, 李志宏, 范文浩等. 物理学报, 2003, (52): 635–640.
[55] Li D, Liu Z, Han B, et al. Macromolecules, 2000, (33): 7990–7993.
[56] Li D, Han B, Liu Z, et al. Macromolecules, 2001, (34): 2195–2201.
[57] Dong B, Rong L, Liu Y, et al. Science in China (Series G), 2003, (46): 570–579.
[58] 荣利霞, 解立平, 董宝中等, 物理学报, 2003, (52): 630–634.
[59] 杜志伟, 周铁涛, 刘培英等, 物理学报, 2004, (53): 3601–3608.
[60] Hong X G, Weng Y X, Li M. Biophys J, 2004, (86): 1082–1088.
[61] Li Z H, Gong Y J, Pu M, et al. J Phys D: Appl Phys, 2001, (34): 2085–2088.
[62] Li Z H, Gong Y J, Wu D, et al. Microporous Mesoporous Mater, 2001, (46): 75–80.
[63] Li Z H, Gong Y J, Wu D, et al. Surf Interface Anal, 2001, (31): 897–900.
[64] 赵辉, 郭梅芳, 董宝中等. 物理学报, 2004, (53): 1247–1250.

第 8 章　同步辐射 X 射线生物大分子结构分析

8.1　引　　言

分子水平上的结构生物学是 20 世纪后半叶发展最迅速的学科之一, DNA 的双螺旋结构和血红蛋白以及肌红蛋白结构的确定标志着这个学科的建立. 经过近五十年迅速的发展, 现在已经掌握了一大批生物大分子 (主要是蛋白质) 的原子分辨结构, 在这些结构的基础上, 这些生物大分子的功能细节也被揭示. 这些成果深刻地影响了生物学几乎所有的领域, 使得人们能够在原子、分子, 甚至电子的水平上对生命现象有清晰的认识.

包括蛋白质在内的生物大分子, 它们的功能取决于其结构, 因此蛋白质三维结构的测定是结构生物学中最重要和最核心的工作之一. 蛋白质分子的三维结构对了解酶的催化、免疫响应、遗传信息编码、病毒感染、光合作用、药物设计、疫苗设计、药物筛选等过程起关键作用, 它不但对基础研究, 而且对医药产业的开发有极为重大的直接关系, 这方面的需求也是空前大量的. 蛋白质三维结构的研究对医药产业开发的直接关系, 牵涉到巨大的商业利益, 国际上各领头的药物产业无不积极介入.

目前获得生物大分子结构的主流方法有三种: 生物大分子晶体学、核磁共振和冷冻电镜, 各种方法都有各自适用的范围和优缺点.

核磁共振方法通过测定一系列二维、三维核磁共振谱, 确定共振峰的位置, 并据此计算出原子之间的键长、键角、二面角等立体化学参数, 从而搭建出整个分子的三维结构. 这个方法的优点在于可以研究溶液状态下的结构以及动力学过程, 但是由于谱仪的分辨能力有限, 分子量很大 (大于 40kDa) 的生物大分子所产生的共振峰由于数目过多而难以分辨, 导致结构无法解析[1~3].

冷冻电子显微学在研究分子量巨大的体系方面具有优势. 这种方法可以使用二维晶体, 也可以使用单颗粒重建技术来获得三维结构. 然而二维晶体的生长遇到的困难和生长三维晶体类似, 也是一个依靠经验尝试的过程. 利用单颗粒重建技术、需要拍摄很大数量的生物大分子图像, 才能够得到足够的信息确定细微的结构, 目前还难于达到原子分辨的水平, 而且一般是在具有很高对称性的体系 (如具有 60 重对称性的二十面体病毒等) 才可能得到亚原子分辨率的结构. 理论上用单颗粒重建技术得到分辨率为 1Å的结构需要处理数以百万的分子图像, 目前还没有完成如此多的图像处理工作的可能性[4].

确定生物大分子的三维结构最常用和最准确的手段是生物大分子晶体学, 特别是利用同步辐射的单晶衍射方法. 到目前为止, 在蛋白质数据库 (protein data bank, PDB) 中已经收录了超过 6 万个蛋白质结构, 这些结构的很大一部分 (约 80%) 是利用同步辐射的晶体学衍射手段测定的[5]. 同步辐射提供了很高的 X 射线强度, 很高的准直性和方便可调的入射 X 射线能量, 这些特性对于生物大分子的结构测定非常有利. 正是由于分子生物学技术、探测器技术、晶体学理论和同步辐射装置的发展, 使结构生物学得到迅猛的发展, 每年解析出来的结构数目急剧增加, 对生物学各个领域都产生了深远的影响.

除数量大之外, 同步辐射对大分子结构解析更具意义的影响是使许多复杂结构的解析成为可能, 如超大的大分子复合物和组装体等. 迄今, 基于同步辐射结构解析的研究工作分别于 1988 年、1997 年、2003 年、2006 年、2009 年获得诺贝尔化学奖.

解析生物大分子的结构只是结构生物学研究的一部分, 更重要的是阐明结构和功能之间的关系, 这需要解析一系列处在不同功能状态下的生物大分子结构. 同步辐射由于具有很高的亮度, 收集衍射数据的时间可以很短, 而且随着自动化技术的发展, 得到结构的效率非常高, 这些进展对于完成生物大分子结构和功能关系的研究至关重要.

同步辐射对于生物大分子晶体学的重要性已经得到科技界和各国政府的广泛认同, 这正是其数量持续增长的原因.

8.2 实 验 方 法

利用 X 射线衍射方法解析生物大分子结构是当前晶体学最重要的应用领域. 其方法首先要得到合适的单晶, 通过衍射实验确定各个衍射点的强度. 其实无论对于大分子或者小分子晶体, 这一步都是必需的. 目前随着实验技术的发展, 收集单晶衍射的实验方法已经变得非常简化, 一般只需要单轴衍射仪, 采用回摆法 (rotation method, oscillation method) 就可完成.

图 8.1 中, 一颗单晶安放在 X 射线光路中, 其产生的衍射斑点由后面的面探测器记录下来. 面探测器多为电荷耦合探测器 (CCD), 也可以是成像板 (IP) 或者其他类型的面探测器. 单晶绕着和入射 X 射线垂直的一个转轴转动, 在转动过程中, 所有可能出现的衍射点都会被探测器记录下来. 由于同步辐射 X 射线的强度很高, 为了避免单晶样品产生辐射损伤, 样品必须用温度为 100K 左右的干燥空气流冷冻保护.

探测器上得到的衍射点强度 $I(h,k,l)$ 正比于单晶的衍射结构因子 $F(h,k,l)$ 振幅的平方. 得到各个衍射点的强度后, 就可以计算出晶胞内的电子密度, 进而得知

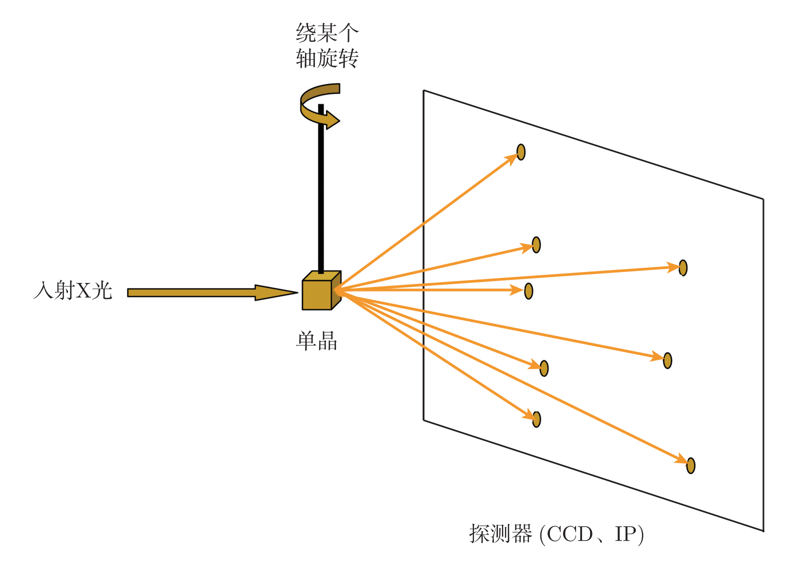


图 8.1　回摆法收集蛋白质晶体衍射的示意图

晶胞内的原子位置的信息. 简单地说, 就是要进行下列的傅里叶逆变换获得晶胞内的电子密度

$$\rho(x,y,z)=\sum_{h,k,l}F(h,k,l)\exp[-2\pi\mathrm{i}(hx+ky+lx)] \tag{8.1}$$

式中, $F(h,k,l)$ 为每个衍射点所对应的结构因子. 它是一个复数, 其模 (长度) 的平方正比于衍射点的强度. 结构因子与晶胞中各个原子的位置密切相关, 可以用下面的公式来表示

$$F(h,k,l)=\sum_{j}f_j\exp[2\pi\mathrm{i}(hx_j+ky_j+lz_j)] \tag{8.2}$$

式中, f_j 为晶胞中第 j 个原子的散射因子, 其位置在 (x_j,y_j,z_j). 式 (8.2) 可以改写成电子密度来表示的形式

$$F(h,k,l)=\frac{1}{V}\int\rho(x,y,z)\exp[2\pi\mathrm{i}(hx+ky+lz)]\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \tag{8.3}$$

式中, V 为晶胞的体积, 积分区域为整个晶胞的体积. 可以看到, X 射线衍射结构因子与晶胞里的电子密度是互为傅里叶变换的关系. 整个晶体学解析结构的流程, 无论是解决小分子结构还是大分子结构, 都是实现这个变换的过程.

从晶体学的基本理论知道, 实验中探测到的每个衍射点的 X 射线强度正比于衍射点对应的结构因子振幅的平方. 由于结构因子是一个复数, 除了振幅之外, 还需要相位的信息才能最后确定结构因子. 然而目前的实验手段是无法直接测量各

个衍射点的相位的, 为了获得晶胞中的电子密度, 需要想办法解析出这些相位. 这就是所有晶体学方法解析结构都必须克服的困难, 也称为晶体学中的 "相位问题".

对于生物大分子而言, 相位问题的解决难度要比小分子高得多. 小分子多由简单化合物形成的晶体, 很多都具有中心对称性, 所以每个衍射点的结构因子都是实数, 即衍射的相位都是 0 或者 π, 相位问题的解决仅仅是一个判断正负号的问题. 并且由于分子尺寸很小, 形成的晶体的晶胞尺寸也比较小, 衍射点的数目不多, 晶体质量也很好, 容易获得很高的数据质量, 因此应用直接法便可以解决大部分小分子结构的相位问题. 而且, 小分子的结构解析已经有很多已知结构可以参考, 新合成的分子往往能够找到足够相似的类似物结构作为原始模型, 在实验仪器和软件高度自动化的今天, 解析小分子结构并不困难.

生物大分子, 无论是蛋白质或者核酸, 都具有手性, 所以这些分子形成的晶体不可能具有中心对称性, 造成衍射的相位除了一些特殊的衍射点外, 不是 0 或者 π 这么简单, 仅仅判断正负号是行不通的. 同时至今只有六万多个已知的蛋白质结构, 而已经发现的蛋白质数目超过七百万个, 所以需要解析结构的生物大分子很可能是没有类似结构可以参考的. 生物大分子形成的晶胞尺寸很大, 造成衍射点数目增多, 并且由于晶体质量不好, 衍射数据的质量不佳, 直接法应用在大分子结构解析中很困难. 目前只有一些分子量比较小的多肽, 在晶体质量很好的条件下, 可以完全应用直接法解析出其结构. 绝大多数的生物大分子结构解析, 需要利用其他方法来解决相位问题[6].

8.2.1 同晶置换法

最早解决生物大分子相位问题的方法是同晶置换法, 是由 Max Ferdinand Perutz 和 John Cowdery Kendrew 提出的, 他们利用这个方法解析了肌红蛋白和血红蛋白的结构. 这是人类第一次解析蛋白质的结构, 因此获得了诺贝尔化学奖.

下面简单描述这个方法的原理. 如果能够在蛋白质晶体中加入一些重金属原子, 如汞、金、铂、铀等, 同时又不改变其他原子在晶胞中的位置, 那么就得到一个同晶置换的重金属衍生物晶体. 蛋白质由 20 种氨基酸组成, 有些氨基酸 (如赖氨酸等) 很容易结合重金属离子, 所以只要控制好制备条件, 是可以得到同晶型的重金属衍生物晶体的. 目前已经有很多经验可循, 一些试剂公司也推出了同晶置换的试剂盒 (如 Hampton Research 公司的 Heavy metal kit).

假设没有加入重原子之前蛋白质晶体里面的原子位置为 $r_j, j = 1, 2, \cdots, n$, 其中 n 是原来晶胞里所有原子个数. 那么这个晶体的某个衍射点 (hkl) 对应的结构因子 $F_{\mathrm{P}}(h, k, l)$ 可以写成

$$F_{\mathrm{P}}(h,k,l) = \sum_{j=1,\cdots,n} f_j \exp[2\pi\mathrm{i}(hx_j + ky_j + lz_j)] \tag{8.4}$$

成功地获得同晶型的重金属衍生物之后, 原来晶胞中的原子位置并未改变, 只是增加了一些外来的重金属原子, 其位置为 $r_k, k=1,2,\cdots,m$, 其中 m 是加入重金属原子的个数, 当然 m 要远小于 n. 其实这仅仅是一个近似, 在蛋白质中加入这些重原子是不可能不改变原来的原子位置的, 但是如果这种改变很小, 可以近似认为蛋白质的结构没有发生变化. 那么置换以后的晶体, 其衍射点 (hkl) 对应得结构因子就变成了 $F_{\rm PH}(h,k,l)$

$$F_{\rm PH}(h,k,l)=\sum_{j=1,\cdots,n} f_j \exp[2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)] + \sum_{k=1,\cdots,m} f_k \exp[2\pi i(hx_k+ky_k+lz_k)] \tag{8.5}$$

可以很容易得出这两个结构因子之间的关系

$$F_{\rm PH}(h,k,l)=F_{\rm P}(h,k,l)+F_{\rm H}(h,k,l) \tag{8.6}$$

式中, $F_{\rm H}(h,k,l)$ 为完全由置换进去的重原子贡献的结构因子. 当然无论是哪个晶体, 实验上能够测得的只是其衍射的强度, 也就是各个 F 的长度, 其相位是未知的. 考察所谓的差值帕特逊函数

$$P_{\rm dif}(u,v,w)=\sum_{h,k,l}[I_{\rm PH}(h,k,l)-I_{\rm P}(h,k,l)]\exp[2\pi i(hu+kv+lw)] \tag{8.7}$$

下面分析式 (8.7) 能够给出什么信息. 由于衍射实验观测到的衍射点强度与结构因子振幅的平方成正比, 那么可以列出关系式

$$\begin{aligned} I_{\rm PH}(h,k,l)&=F_{\rm PH}(h,k,l)\cdot F^*_{\rm PH}(h,k,l) \\ I_{\rm P}(h,k,l)&=F_{\rm P}(h,k,l)\cdot F^*_{\rm P}(h,k,l) \end{aligned} \tag{8.8}$$

式中, F^* 为结构因子 F 的共轭复数.

那么

$$\begin{aligned} I_{\rm PH}(h,k,l)=&F_{\rm PH}(h,k,l)\cdot F^*_{\rm PH}(h,k,l) \\ =&[F_{\rm P}(h,k,l)+F_{\rm H}(h,k,l)]\cdot[F^*_{\rm P}(h,k,l)+F^*_{\rm H}(h,k,l)] \\ =&F_{\rm P}(h,k,l)\cdot F^*_{\rm P}(h,k,l)+F_{\rm H}(h,k,l)\cdot F^*_{\rm P}(h,k,l) \\ &+F_{\rm P}(h,k,l)\cdot F^*_{\rm H}(h,k,l)+F_{\rm H}(h,k,l)\cdot F^*_{\rm H}(h,k,l) \\ I_{\rm PH}(h,k,l)-I_{\rm P}(h,k,l)=&F_{\rm H}(h,k,l)\cdot F^*_{\rm P}(h,k,l)+F_{\rm P}(h,k,l)\cdot F^*_{\rm H}(h,k,l) \\ &+F_{\rm H}(h,k,l)\cdot F^*_{\rm H}(h,k,l) \end{aligned} \tag{8.9}$$

式 (8.9) 表明, 差值帕特逊函数由两部分组成, 第一部分, 即第一项和第二项, 均为 $F_{\rm P}$ 和 $F_{\rm H}$ 的交叉项, 由于蛋白质中原子数目非常多, 而且各个原子的位置分布基

本是没有规律的, 这一项在差值帕特逊函数中只贡献一个本底噪声; 而第二部分是加入的重金属原子的位置信息. 虽然晶体里含有非常多的原子, 但是差值帕特逊函数只和重金属原子有关. 这样利用差值帕特逊函数把一个复杂的蛋白质结构解析问题先简化为一个相对简单的重金属原子位置求解的问题, 相当于一个小分子的结构. 由于重金属原子的数目不多, 所以差值帕特逊函数的峰值数目也不是很多, 求解除这些峰值对应得重原子位置并不困难.

在获得了重原子位置以后, 通过式 (8.6) 的矢量关系式就可确定矢量 F_{H}. 于是 F_{P} 和 F_{PH} 的相位就可以用图 8.2 来求解.

请注意, 图 8.2 给出两个可能的解, 都满足式 (8.6) 定义的矢量关系. 因此如果获得一个重金属衍生物晶体, 还是不能定出确切的相位来.

解决的方法也很简单：再制备一个重金属衍生物晶体, 那么三个圆就能够确定出唯一的解来了, 如图 8.3 所示.

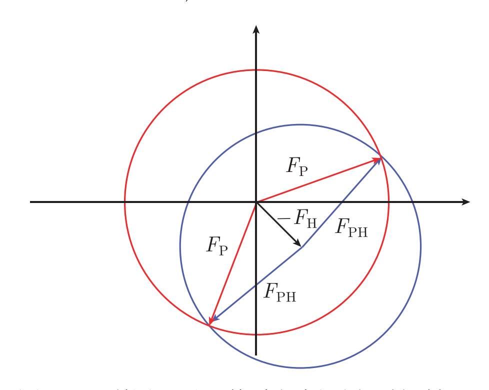


图 8.2　利用同晶置换法解析蛋白质衍射相位的示意图

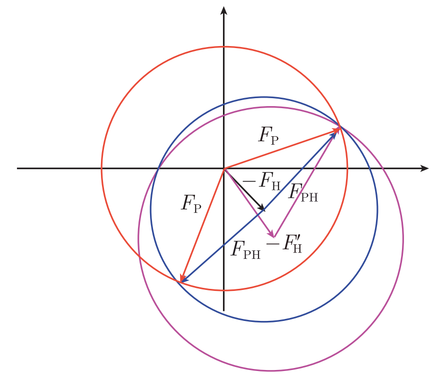


图 8.3　利用一个重原子衍生物的晶体给出的是相位的双解, 再制备第二个重原子衍生物就可以获得相位的唯一解

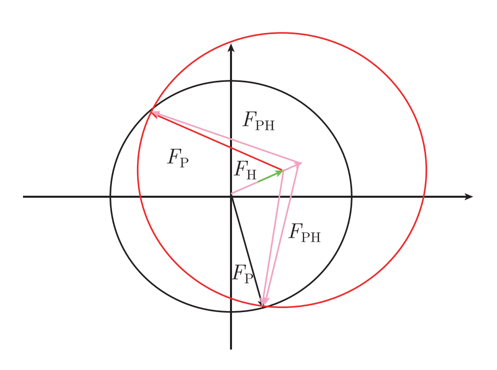


图 8.4　假如不同种类的重原子占据了相同的位置, 仍然不能破除双解

这里需要注意的是, 有些时候第二个重金属置换的原子位置会和第一个一样, 仅仅是原子种类不同, 那么就会出现下列情况, 如图 8.4 所示. 这样的情况仍不能得到唯一的解.

对于蛋白质晶体来说, 其晶体质量一般不好, 衍射强度很弱, 造成每个衍射点的结构因子强度测量值都不是很准确, 因此在实际应用过程中, 并不能像图 8.2 那样明确地确定两个圆的交点. 由于实验测量的误差, 式 (8.6) 中的矢

量三角形往往不会闭合. 因此 Blow 和 Crick 提出了不闭合度 ε 的概念来描述误差, 即把误差都归结到 F_{PH} 上, 并假设这个误差服从高斯分布. 利用不闭合度可以导出相位的概率分布[7]

$$P(\varphi_{\mathrm{P}}) \propto \exp(-\varepsilon^2/2E^2) \tag{8.10}$$

式中, E 为 F_{PH} 的均方差, $E^2 = \langle[F_{\mathrm{PH}}(\mathrm{obs}) - F_{\mathrm{PH}}(\mathrm{cal})]^2\rangle$, obs 和 cal 分别表示通过实验得到的和经过理论计算得到的结构因子的振幅. 有了相位的概率分布就可以得到结构因子的最佳值 $F_{\mathrm{best}}(h,k,l)$. Blow 和 Crick 指出, 用 $F_{\mathrm{best}}(h,k,l)$ 计算得到的电子密度的误差最小.

这个概念使得直接法能够应用到蛋白质结构解析中. 直接法就是根据衍射强度的关系, 确定出衍射相位的概率分布. 加入图 8.2 中两个可能的解, 直接法则能够在这两个解中计算出哪个的可能性更大, 也就可以确定出唯一的相位.

同晶置换法在 20 世纪为蛋白质结构解析立下汗马功劳, 在同步辐射出现之前, 这是唯一可以获得全新蛋白质结构的方法, 在目前还有很多成功的例子. 然而这个方法也具有明显的缺点, 就是同晶置换晶体制备的困难.

同步辐射的出现, 提供了克服这个困难的有利工具, 就是反常散射方法.

8.2.2 反常散射法

同晶置换法是解析生物大分子结构的一个里程碑, 然而这个方法有着严重的缺点. 一般来说, 重金属离子都是具有相当大毒性的物质, 很容易引起蛋白质的变性. 通过浸泡含有重金属离子的方法来获得同晶置换晶体是很不容易的, 成功率很低. 而且为了破解相位的双解问题, 往往需要制备不同的同晶置换晶体, 更增大了实验的难度. 所以在蛋白质结构解析的早期, 解出一个蛋白质结构是相当艰巨的任务, 在蛋白质结构数据库 (PDB) 中可以看到, 早期 (20 世纪 80 年代以前), 解析出来的蛋白质结构数目增加得相当缓慢.

蛋白质中经常含有一些金属原子, 如含有 Mn、Fe、Cu、Zn 的蛋白质占目前已知蛋白数目的 30%左右, 那么可以利用这些金属原子的反常散射效应来达到解析蛋白质结构的目的.

反常散射效应的原理并不复杂. 任何原子中包含的电子都是处在特定的能级中, 也就是说, 那些被原子核束缚得很紧的内层电子, 它们的束缚能量是确定的, 并且是特征的, 一种元素的电子束缚能基本上不变 (当然原子周围化学环境的变化会导致这些束缚能产生微小变化, 但在晶体学研究中并不产生任何影响). 如果入射的 X 射线能量接近这个电子的束缚能, 那么就会产生光电效应, 这个电子吸收了入射 X 射线的光子能量, 脱离原子核的束缚, 成为自由电子. 这个时候, 原子散射光子, 其原子散射因子会发生大的变化. 图 8.5 是 Cu 原子在入射 X 射线能量接近 Cu 的吸收边 9keV 时, 原子散射因子的变化.

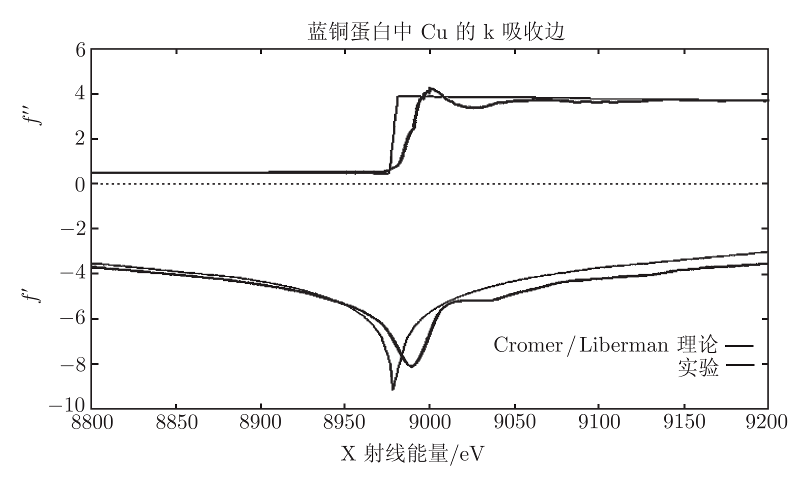


图 8.5 在接近 Cu 的吸收边, 原子的散射因子可以写成 $f = f_0 + f' + \mathrm{i}f''$, 即在通常的散射因子 f_0 的基础上, 加上一个实部的修正量 f', 它是一个负数; 以及一个虚部修正量 f''

图片来自 http://skuld.bmsc.washington.edu/scatter/AS_experiment.html

假如蛋白质晶体中含有 Cu 原子, 那么用不同能量的 X 射线入射, Cu 原子发生的散射会有很大变化, 客观上相当于把 Cu 原子换成了不同的其他原子, 但是晶体结构没有发生任何改变. 这样, 通过改变入射 X 射线能量可达到置换原子的效果, 即实现了完全同晶的同晶置换. 这就是利用反常散射解析蛋白质结构的基本思路.

还有一点需要指出的是, 反常散射效应的效果使得重原子的散射因子存在一个虚部, 这个虚部的大小还随着波长而变化, 因此相当于同晶置换中重原子的结构因子 F_{H} 在不同的波长下不像图 8.4 处于同一直线上, 所以利用两个以上的不同波长就可以唯一地定出衍射的相位来.

即便蛋白质中不含有金属离子, 还有另一种办法. 把蛋白质中的甲硫氨酸中的硫换成硒代甲硫氨酸, 这样就在蛋白质中引入了较重的硒原子, 同样, 可以利用硒元素的反常散射把结构解析出来. 如果蛋白质中连甲硫氨酸都没有, 可以设计一些定点突变, 把一些氨基酸换成甲硫氨酸, 而不改变蛋白质的功能, 同样可以进行硒代.

之所以选择 Mn、Fe、Cu、Zn 或者 Se 这样的元素, 是因为这些元素的吸收边能量为 6~16keV, 对于 X 射线来说比较容易获得. 当然别的元素也可以, 只要挑选在 6~16keV 的能量段内原子散射因子有足够大的变化即可. 近年来, 利用蛋白质中含有的 S 元素进行反常散射解析结构也得到的很大发展, 但是它需要能量较低 (波长较长) 的 X 射线, 在实验上有些困难.

反常散射法的实现, 关键是有能量可以任意选择的 X 射线源. 常规 X 射线源

采用的是一束高能电子轰击金属靶产生 X 射线, 所得的 X 射线能量取决于靶材料, 特定的靶材料只能产生特定能量的 X 射线. 如 Cu 靶产生的 X 射线能量固定在 8.04keV, 波长固定在 1.542Å, 这是由 Cu 本身的性质决定的, 无法改变. 所以要进行反常散射实验, 只有同步辐射光源才能胜任.

8.2.3 反常散射解决相位问题的原理

利用反常散射解决相位问题, 需要在发生反常散射的原子吸收边附近用几个波长分别收集衍射数据. 只收集一个波长的数据, 称为单波长反常散射 (single-wavelength anomalous diffraction, SAD); 假如收集多个波长的数据, 就是多波长反常散射 (multi-wavelength anomalous diffraction, MAD). 一般收集 MAD 数据的波长多选择吸收边上吸收最大 (即 f'' 最大) 的波长, 称为 peak 波长; 吸收边的拐点处 (即 f' 最小), 称为 edge 或者 inflection 波长; 吸收边高能端 700~1000eV 的波长, 称为 high remote 波长.

利用 SAD 方法, 还是得到相位的双解. 但是近年来随着直接法的发展, 利用 SAD 结合直接法, 也可以顺利破解双解问题, 因此 SAD 方法的应用有越来越广泛的趋势, 这方面的工作可以参考范海福院士的文章[8].

Hendrickson 等早在 1988 年就阐述过 MAD 的基本原理[9,10], 但是只有具备了波长可调的同步辐射光源应用到生物大分子结构解析以后才真正得到了应用, 并且, 随着各种自动化软件的出现和不断完善, 最终发展成为目前最主要的蛋白质解析方法.

MAD 的基本原理如图 8.6 所示.

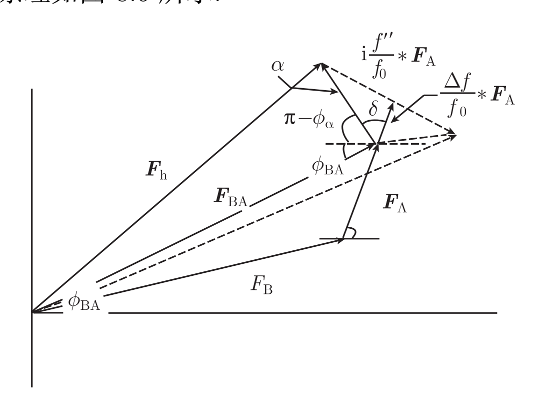


图 8.6 包含一种反常散射原子的蛋白质结构因子示意图

在图 8.6 中, $\boldsymbol{F}_{\mathrm{B}}$ 为非反常散射原子的结构因子, $\boldsymbol{F}_{\mathrm{A}}$ 为反常散射原子结构因子的非反常部分, $\boldsymbol{F}_{\mathrm{BA}}$ 为总的非反常部分, $\boldsymbol{F}_{\mathrm{h}}$ 为总的结构因子. 由余弦定理

$$|\boldsymbol{F}_{\mathrm{h}}|^2 = |\boldsymbol{F}_{\mathrm{BA}}|^2 + |\boldsymbol{\alpha}|^2 - 2\,|\boldsymbol{F}_{\mathrm{BA}}| \times |\boldsymbol{\alpha}| \times \cos\Delta\phi \tag{8.11}$$

式中, $|\boldsymbol{\alpha}|^2 = \dfrac{(\Delta f)^2 + (f'')^2}{f_0^2} \times |\boldsymbol{F}_\mathrm{A}|^2$, 所以

$$\begin{aligned}|\boldsymbol{F}_\mathrm{h}|^2 = &|\boldsymbol{F}_\mathrm{BA}|^2 + \frac{(\Delta f)^2 + (f'')^2}{f_0^2} \times |\boldsymbol{F}_\mathrm{A}|^2 \\ &+ 2\frac{\Delta f}{f_0}\cos\delta\,|\boldsymbol{F}_\mathrm{BA}| \times |\boldsymbol{F}_\mathrm{A}|\cos(\phi_\mathrm{BA} - \phi_\mathrm{a}) \\ &+ 2\frac{f''}{f_0}\sin\delta\,|\boldsymbol{F}_\mathrm{BA}| \times |\boldsymbol{F}_\mathrm{A}|\cos(\phi_\mathrm{BA} - \phi_\mathrm{a})\end{aligned} \tag{8.12}$$

式中

$$\phi_\mathrm{a} = \phi_\mathrm{A} + \delta$$

$$\cos(\phi_\mathrm{BA} - \phi_\mathrm{a}) = \cos(\phi_\mathrm{BA} - \phi_\mathrm{A} - \delta) \tag{8.13}$$

因为 $\varPhi_\mathrm{BA}$ 和 $\varPhi_\mathrm{A}$ 与波长无关, 而 δ 随波长的变化而变化, 所以余弦部分可以分为

$$\cos(\phi_\mathrm{BA} - \phi_\mathrm{A})\cos\delta + \cos(\phi_\mathrm{BA} - \phi_\mathrm{A})\sin\delta$$

因此

$$\begin{aligned}|\boldsymbol{F}_\mathrm{h}|^2 = &|\boldsymbol{F}_\mathrm{BA}|^2 + \frac{(\Delta f)^2 + (f'')^2}{f_0^2} \times |\boldsymbol{F}_\mathrm{A}|^2 \\ &+ 2\frac{\Delta f}{f_0}|\boldsymbol{F}_\mathrm{BA}| \times |\boldsymbol{F}_\mathrm{A}| \times \{\cos^2\delta\cos(\phi_\mathrm{BA} - \phi_\mathrm{A}) + \sin\delta\cos\delta\sin(\phi_\mathrm{BA} - \phi_\mathrm{A})\} \\ &+ 2\frac{f''}{f_0}|\boldsymbol{F}_\mathrm{BA}| \times |\boldsymbol{F}_\mathrm{A}| \times \{\sin\delta\cos\delta\cos(\phi_\mathrm{BA} - \phi_\mathrm{A}) + \sin^2\delta\sin(\phi_\mathrm{BA} - \phi_\mathrm{A}) \\ = &|\boldsymbol{F}_\mathrm{BA}|^2 + \frac{(\Delta f)^2 + (f'')^2}{f_0^2} \times |\boldsymbol{F}_\mathrm{A}|^2 \\ &+ |\boldsymbol{F}_\mathrm{BA}| \times |\boldsymbol{F}_\mathrm{A}| \times \left(2\frac{\Delta f}{f_0}\cos^2\delta + 2\frac{f''}{f_0}\sin\delta\cos\delta\right)\cos(\phi_\mathrm{BA} - \phi_\mathrm{A}) \\ &+ |\boldsymbol{F}_\mathrm{BA}| \times |\boldsymbol{F}_\mathrm{A}| \times \left(2\frac{\Delta f}{f_0}\sin\delta\cos\delta + 2\frac{f''}{f_0}\sin^2\delta\right)\sin(\phi_\mathrm{BA} - \phi_\mathrm{A})\end{aligned} \tag{8.14}$$

由正弦定理可知

$$\frac{f''}{f_0} = \frac{\Delta f}{f_0} \times \frac{\sin\delta}{\cos\delta} \tag{8.15}$$

所以

$$\begin{aligned}\left(\frac{\Delta f}{f_0}\cos\delta + \frac{f''}{f_0}\sin\delta\right)\cos\delta = \frac{\Delta f}{f_0} \\ \left(\frac{\Delta f}{f_0}\cos\delta + \frac{f''}{f_0}\sin\delta\right)\sin\delta = \frac{f''}{f_0}\end{aligned} \tag{8.16}$$

从而可以得到

$$|\boldsymbol{F}_{\mathrm{h}}|^2 = |\boldsymbol{F}_{\mathrm{BA}}|^2 + p\,|\boldsymbol{F}_{\mathrm{A}}|^2 + |\boldsymbol{F}_{\mathrm{BA}}| \times |\boldsymbol{F}_{\mathrm{A}}| \times [q\cos(\phi_{\mathrm{BA}} - \phi_{\mathrm{A}}) + r\sin(\phi_{\mathrm{BA}} - \phi_{\mathrm{A}})] \quad (8.17)$$

式中

$$p = \frac{(\Delta f)^2 + (f'')^2}{f_0^2}, \quad q = 2\frac{\Delta f}{f_0}, \quad r = \pm 2\frac{f''}{f_0} \quad (8.18)$$

式中, p, q 以及 r 为波长的函数, 可以通过原子吸收系数得到. $|\boldsymbol{F}_{\mathrm{h}}|^2$ 可以通过实验直接得到 (对 Friedel 对而言, 分别为 $|\boldsymbol{F}_{\mathrm{h}}(+)|^2$ 和 $|F_{\mathrm{h}}(-)|^2$). 式 (8.17) 只有三个未知量: $|\boldsymbol{F}_{\mathrm{BA}}|$、$|\boldsymbol{F}_{\mathrm{A}}|$ 以及 $(\varPhi_{\mathrm{BA}} - \varPhi_{\mathrm{A}})$, 对 Friedel 对而言, 除了 $(\varPhi_{\mathrm{BA}} - \varPhi_{\mathrm{A}})$ 的符号相反外, 其余的都相等, 因此一个波长可以对应两个方程, 理论上两个波长就可以确定上述三个未知量.

对 λ_1

$$|\boldsymbol{F}_{\mathrm{h}}(+)|_{\lambda_1}^2 = |\boldsymbol{F}_{\mathrm{BA}}|^2 + p_{\lambda_1}|\boldsymbol{F}_{\mathrm{A}}|^2 + |\boldsymbol{F}_{\mathrm{BA}}| \times |\boldsymbol{F}_{\mathrm{A}}| \times [q_{\lambda_1}\cos(\phi_{\mathrm{BA}} - \phi_{\mathrm{A}}) + r_{\lambda_1}\sin(\phi_{\mathrm{BA}} - \phi_{\mathrm{A}})] \quad (8.19)$$

$$|\boldsymbol{F}_{\mathrm{h}}(-)|_{\lambda_1}^2 = |\boldsymbol{F}_{\mathrm{BA}}|^2 + p_{\lambda_1}|\boldsymbol{F}_{\mathrm{A}}|^2 + |\boldsymbol{F}_{\mathrm{BA}}| \times |\boldsymbol{F}_{\mathrm{A}}| \times [q_{\lambda_1}\cos(\phi_{\mathrm{BA}} - \phi_{\mathrm{A}}) - r_{\lambda_1}\sin(\phi_{\mathrm{BA}} - \phi_{\mathrm{A}})] \quad (8.20)$$

对 λ_2

$$|\boldsymbol{F}_{\mathrm{h}}(+)|_{\lambda_2}^2 = |\boldsymbol{F}_{\mathrm{BA}}|^2 + p_{\lambda_2}|\boldsymbol{F}_{\mathrm{A}}|^2 + |\boldsymbol{F}_{\mathrm{BA}}| \times |\boldsymbol{F}_{\mathrm{A}}| \times [q_{\lambda_2}\cos(\phi_{\mathrm{BA}} - \phi_{\mathrm{A}}) + r_{\lambda_2}\sin(\phi_{\mathrm{BA}} - \phi_{\mathrm{A}})] \quad (8.21)$$

$$|\boldsymbol{F}_{\mathrm{h}}(-)|_{\lambda_2}^2 = |\boldsymbol{F}_{\mathrm{BA}}|^2 + p_{\lambda_2}|\boldsymbol{F}_{\mathrm{A}}|^2 + |\boldsymbol{F}_{\mathrm{BA}}| \times |\boldsymbol{F}_{\mathrm{A}}| \times [q_{\lambda_2}\cos(\phi_{\mathrm{BA}} - \phi_{\mathrm{A}}) - r_{\lambda_2}\sin(\phi_{\mathrm{BA}} - \phi_{\mathrm{A}})] \quad (8.22)$$

在实际工作中, 考虑到可能存在测量误差, 为了确保得到精确的解, 通常选择三个或者四个波长. 但是, 最近几年随着计算技术的发展, 用两个波长甚至单个的波长也可以满足结构解析的需要.

虽然由式 (8.19)~ 式 (8.22) 可以得到 $|\boldsymbol{F}_{\mathrm{BA}}|$, $|\boldsymbol{F}_{\mathrm{A}}|$ 和 $(\varPhi_{\mathrm{BA}} - \varPhi_{\mathrm{A}})$, 但是要计算蛋白质晶体的电子密度, $\varPhi_{\mathrm{BA}}$ 是必需的. 它可以通过求解 "A-structure" 而得到, 即利用 $|\boldsymbol{F}_{\mathrm{A}}|^2$ 作为系数计算 Patterson 函数, 从中求出重原子结构 (A-structure), 或者利用直接法直接从 $|\boldsymbol{F}_{\mathrm{A}}|$ 求出重原子结构. 根据重原子结构可以得到 $\varPhi_{\mathrm{A}}$, 因为 $\varPhi_{\mathrm{BA}} - \varPhi_{\mathrm{A}}$ 已经得到, 相应的也就得到了 $\varPhi_{\mathrm{BA}}$.

在求解 $\varPhi_{\mathrm{A}}$ 的时候, 因为没有考虑反常散射的影响, 因此会得到两个值: 真实的值和它的对映结构体 (enantiomorph) 的值. 破解此双解的一个有效方法是分别基于真实的结构或者其对映体的结构计算相应的相位, 从而得到两套电子密度图, 经过比较判断, 选择可解释的最好的一套电子密度图作为正确的解.

8.3　应 用 实 例

本节给出利用同步辐射蛋白质晶体学研究一个未知蛋白的例子[11].

变形链球菌 (*Streptococcus mutans*) 是导致人类龋齿的主要病原菌之一, 也有研究认为这种细菌也会导致细菌性心内膜炎. 由于各种原因, 对变形链球菌致病机理的研究大多还属于对基因的序列和结构分析, 对蛋白三维空间结构的研究鲜有报道. SMU.1849 是来自于变形链球菌的一个基因, 根据 DNA 序列的预测, 这个基因所编码的蛋白具有脱氧胞嘧啶核苷酸去氨酶 (Deoxycytidylate Deaminase, dCD) 的活性, 即在 Mg^{2+} 离子的协助下, 将脱氧单磷酸胞嘧啶 (deoxycytidine monophosphate, dCMP) 脱掉一个氨基, 变成脱氧单磷酸尿嘧啶 (deoxyuridine monophosphate, dUMP). 这个反应过程受到脱氧三磷酸胞嘧啶 (deoxycytidine triphosphate, dCTP, 有时也被称为脱氧胞苷三磷酸) 和脱氧三磷酸胸腺嘧啶 (deoxythymidine triphosphate, dTTP, 有时也称为脱氧胸苷三磷酸) 浓度的调控. 脱氧胞嘧啶核苷酸去氨酶 (dCD) 是生物体内控制嘧啶核苷酸合成的补救途径 (salvage pathway) 中的一个蛋白酶.

DNA 序列的预测结果需要生物化学的实验来证明. 我们在大肠杆菌中表达了 SMU. 1849 基因所编码的蛋白, 并将其纯化出来. 通过酶动力学的研究确实证实了这个蛋白具有脱氧胞嘧啶核苷酸去氨酶 (dCD) 的活性. 如图 8.7 所示, 在 Mg^{2+} 存在的条件下, 该蛋白可以将 dCMP 转化为 dUMP, 而且这种转化的效率受到 dCTP 和 dTTP 的调控: 没有 dCTP 的帮助, 转化无法进行, dCTP 可以帮助这

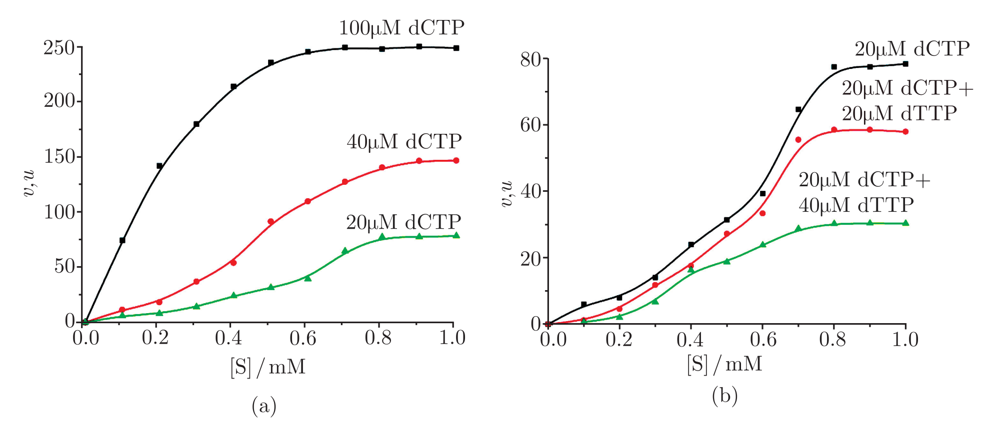


图 8.7　dCD 的酶动力学研究

一个单位的活性指的是在反应的条件下, 每分钟反应 1μM (1M=1mol/dm^3) 的 dCMP. 在不同的 dCTP 的浓度下, 随着底物的增加酶动力学的变化 (a); 在不同比例的 dCTP 和 dTTP 浓度下, 随着底物的增加酶动力学的变化 (b)

个转化过程, 而 dTTP 则会抑制这个过程. 因此 SMU.1849 基因所编码的蛋白应该就是来自于变形链球菌的脱氧胞嘧啶核苷酸去氨酶, 以下把这个蛋白称为 Sm-dCD (deoxycytidylate deaminase from *Streptococcus mutans*).

关于 dCD 一类酶的催化机制已经有不少研究工作. 其中令人最感兴趣的就是它的调控机制, 也就是 dCTP 和 dTTP 如何控制这个酶的活力. 要回答这个问题, 就需要解析其结构, 包括酶结合上底物, 调控因子等复合物的结构.

这类酶含有 Zn 离子, 所以提供了利用反常散射解析其结构的可能性. 经过多次摸索, 生长了 Sm-dCD 的晶体, 在 BSRF 上利用 Zn 的多波长反常散射解析了 Sm-dCD 的结构[12].

为了揭示其酶反应的细节, 还生长了 Sm-dCD 结合了底物类似物 PdR(pyrimidine-2-one deoxyribotide) 和调控因子 dCTP 的复合物晶体. 结合了底物类似物和调控因子后, 晶体的衍射能力得到很大的提高, 衍射分辨率达到 1.65Å. 根据 MAD 得到的结构模型, 使用分子置换法获得了复合物的结构.

Sm-dCD 的晶体结构可以描述为一组由五个反平行的 β 折叠片组成的结构核心, 两侧被 5 个 α 螺旋包围, 属于 $\alpha/\beta/\alpha$ 三明治折叠模式. 五个 β 折叠片的顺序分别是 2, 1, 3, 4 和 5, 其中 $\beta1$ 与其他的反平行. $\alpha1$ 和 $\alpha3-\alpha5$ 分别在两侧将核心的折叠片包裹起来. 第六个 β 折叠片同一段很长的 loop 位于分子的表面, 从侧面包裹着核心的 β 折叠片. 第二个 α 螺旋同一些 loop 组装成活性位点和变构调控位点的微环境中心. 单体的 Sm-dCD 的晶体结构立体示意图如图 8.8 所示.

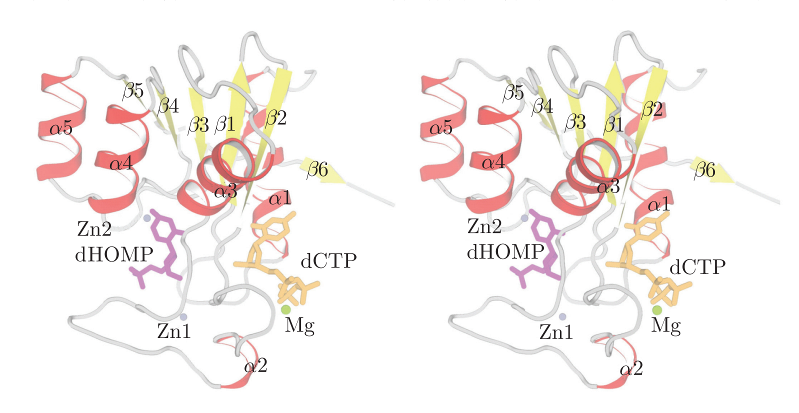


图 8.8 Sm-dCD 重组蛋白的复合物晶体结构

底物类似物和变构调控因子用棍棒模型显示, 对催化活性其关键性作用的锌离子标记为 Zn2

整个复合物的三级结构与自由状态酶的结构比较相似, 在一个单体分子中叠合对应的 137 个 Cα 原子得到的 RMSD 为 1.28 Å. 在结构中, 构象变化最大的地方位于底物结合位点处. 在复合物的晶体结构中, 底物结合口袋变得更加紧密, 尤其

是在 DHOMP 的磷酸基处, Arg26、His65、Tyr120 和 Arg121 的侧链与磷酸基形成盐键或者氢键 (图 8.9 的红色为复合物的结构). 当底物结合在酶上以后, 这些氨基酸残基封住了底物结合的口袋, 将底物与外界的溶剂环境分离开. 相反地, 在自由状态酶的结构中, 这些氨基酸残基呈现处一个开放的构象, 底物结合口袋被暴露在外围环境中 (图 8.9 的蓝色).

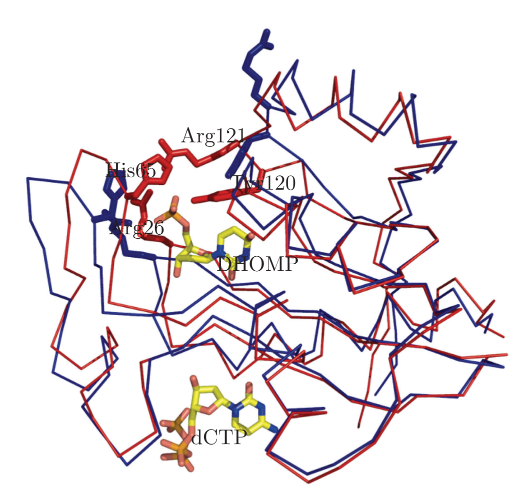


图 8.9 以催化相关的锌离子的配位氨基酸残基为基础, 将自由状态的酶 (蓝色) 的结构和复合物 (红色) 的结构进行叠合. 叠合图显示自由状态的酶的底物结合口袋显示为一种 "开放" 的构象, 而复合物中它显示为一种 "闭合" 的构象. 在图中标记的氨基酸残基的构象发生了很大的变化, 从而使得底物类似物更加稳定的结合在复合物中 (后附彩图)

而变构调控因子 dCTP 的结合引起了四级结构的巨大变化. dCTP 结合在 AB 界面上, 每个 dCTP 都与临近的亚基的 N 端 αx 螺旋相互接触 (图 8.10). dCTP 的磷酸基制造了一个负电荷环境可以吸引邻近的带正电荷的氨基酸残基, 尤其是 Arg4 和 Arg38. 这种吸引力使得临近的两个亚基相互靠近, 进而改变了四级结构. 对比自由状态下酶的结构, 复合物的四级结构变得更加紧密了. 当结合上 dCTP 和 PdR 后, 这样的六聚体的构象是相对稳定的.

另一个应用的例子是, 应用同步辐射晶体学的方法解析一个重要的蛋白质复合物结构, 从结构上获得相应的功能信息[12].

自然界中的动植物, 也包括人类, 每时每刻都会受到各种病原体(pathogens, 包括各种致病的真菌、细菌、病毒以及衣原体、支原体等微生物) 的侵袭. 为了抵御这些病原体的侵袭, 动植物都进化出了相应的防御系统 (即免疫系统). 这些免疫系统能够识别病原体中一些特异的蛋白质, 一旦体内出现这些来自病原体的特异蛋白, 免疫系统就要启动相应的免疫过程来保护生物体不被进一步伤害. 识别病原体的

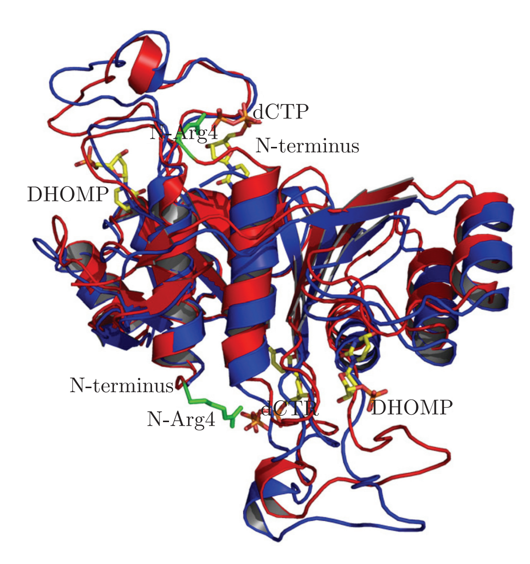


图 8.10 利用二体模型描述由于 dCTP 的结合而引起的四级结构的变化 (后附彩图)

自由状态酶的结构 (蓝色) 和复合物的结构 (红色) 是以单亚基的 Cα 原子为基础而叠加的. dCTP 的 γ 磷酸基紧紧地结合在近邻亚基的 N 端 Arg4 上, αx 螺旋被拉动后在 AB 界面上形成了一个更加紧密的构型

特异蛋白 (有时也称为效应蛋白) 以及启动免疫过程牵涉到动植物体内的一些蛋白质 (抗性蛋白) 和效应蛋白的复合物形成的过程. 因此病原体效应蛋白和对应的抗性蛋白的复合物结构对于理解植物以及动物, 甚至人类的抗病机制非常重要.

引起番茄细菌性斑点病的植物病原体 *Pseudomonas syringae* pv. tomato (简称 Pst) 的效应蛋白 AvrPto 和 AvrPtoB 进入宿主细胞后, 能够在易感植株的内部导致毒性, 但是也能够激发含有另一种植物抗性蛋白 Pto 的番茄植株的疾病抗性. Pto 是一种丝氨酸/苏氨酸蛋白激酶, 因此普遍认为, AvrPto 和 Pto 的相互作用激活了 Pto 的激酶活性, 启动了后续的抗病性. 这个观点很直观, 但是缺乏体内以及体外的实验验证, 而且有研究表明 AvrPto 反而能够抑制 Pto 类似的激酶活性或者 Pto 类型的受体激酶活性. 因此详细了解 AvrPto 和 Pto 这两个蛋白质间的相互作用细节, 能够详细描述植物如何应对病原体的入侵的细节.

北京生命科学研究所 (NIBS) 的柴继杰研究组成功地获得了 AvrPro 和 Pto 蛋白质复合物的晶体, 并且利用生长出硒代蛋白的晶体, 在北京同步辐射装置上成功地用 MAD 方法解析了这个复合物的晶体结构[12].

通过这个复合物的结构, 图 8.11 可以明确地看到, 两个蛋白质之间的相互作用情况, 接着就可以设计相应的定点突变以及酶活测定实验了. 柴继杰研究组通过系列的实验, 证明了在体外 AvrPto 是 Pto 激酶活性的一个抑制剂, 和以前被广泛承认的 AvrPto 激活 Pto 激酶活性的假设正好相反. 他们还通过突变实验证实了参与

相互作用的两段区域对植物的免疫响应的重要性.

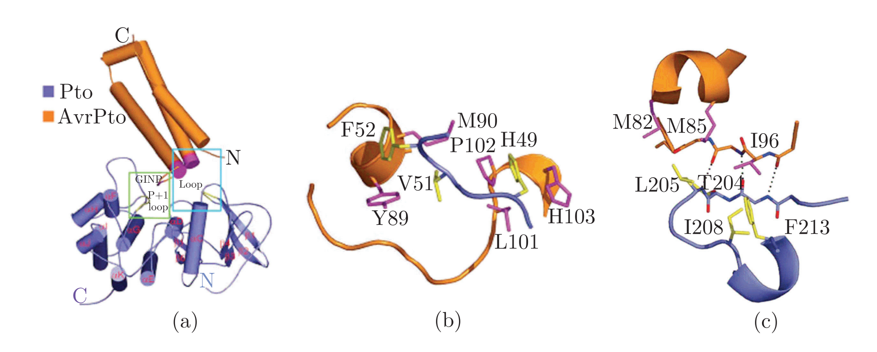


图 8.11　利用 MAD 方法解析的 AvrPto 和 Pto 蛋白质复合物的结构

(a) 为整个复合物的结构; (b) 和 (c) 分别是两个蛋白相互作用的两个区域的细节, 包括相互作用的氨基酸残基以及相互作用网络

8.4　新的方法

8.4.1　与其他方法的结合

蛋白质晶体学是目前获得生物大分子结构的最重要的手段, 然而这个方法的缺点也是很明显的. 虽然经过分子生物学、生物化学、同步辐射、晶体学等诸多领域研究者的不懈努力, 解析生物大分子晶体结构的技术已经相当成熟, 但是这个方法能够应用的前提是必须获得蛋白质晶体.

由于蛋白质的化学性质千变万化, 目前还没有能够准确、详细地描述蛋白质结晶的理论体系, 因此获得蛋白质晶体的过程基本上是根据已有经验进行尝试, 这种状况大大限制了结构解析的效率. 另外还必须指出, 晶体是一种非生理状态, 在这种状态下获得的晶体结构, 未必能够真实反映蛋白质在生物体内的真实状态. 虽然大部分的蛋白质晶体结构所揭示出来的功能细节都可以在其他的生物化学或者分子生物学实验中得到验证, 但是不一致的例子还是有的.

几乎所有的生物学研究手段都需要对所研究的生物学体系 (可能是一段基因, 也可能是一个分子, 甚至一个细胞或者一块组织) 进行某些修饰或改变, 才可以用仪器去进行测量. 这种修饰或者改变无疑使得所研究的体系偏离了正常的生理状态, 因此产生偏差是很难避免的. 鉴于这种状况, 目前用多种方法从不同角度、不同侧面去研究同一个体系, 剔除单一方法可能带来的偏差, 从中归纳出一个更加接近真实状态的信息来.

能够探测到生物大分子结构的实验手段很多, 包括核磁共振波谱学、冷冻电镜、X 射线小角散射、X 射线吸收谱学及真空紫外圆二色光谱等. 这些方法都具有

一个优势, 即能够对溶液状态的样品进行测试, 它们虽然不能像蛋白质晶体学方法那样得到原子分辨的结构, 但是可以反映在接近生理状态下的结构信息, 和晶体学结合就可以获得更加准确的结果.

1. X 射线小角散射和蛋白质晶体学的结合: CooA 蛋白

X 射线小角散射是指当一束 X 射线穿过样品时, 在原光束附近的小角度 ($0°\sim5°$) 范围内会有部分的射线被散射出来. 在物理上它与衍射一样, 是一种电子相干散射现象, 起源于样品内部电子密度的均方起伏, 因此利用 X 射线小角散射可以探测样品内部的密度起伏.

这种实验方法最先在材料学、高分子聚合物等领域的研究中得到应用, 它可以得到样品内部纳米尺度的结构信息. 最近二十年来, X 射线小角散射在生物大分子结构上的应用逐渐受到重视. 虽然 X 射线小角散射研究蛋白质结构的理论还不如蛋白质晶体学那么成熟, 实验上所能得到的信息量也很少, 要得到三维的结构信息比较困难, 但是小角散射对样品的要求很低, 不必进行结晶等操作, 对研究者是很方便的, 而且实验相对简单快速, 提供了时间分辨手段研究动态的可能性.

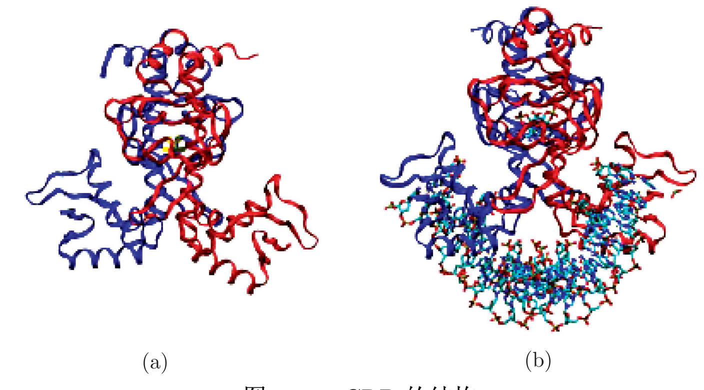
蛋白质晶体学获得结构的基础是必须把蛋白质制备成为单晶样品. 为了能够形成晶体, 蛋白质分子之间必须有相互作用, 有序地堆积在一起. 这种相互作用力也称为 "堆垛力"(packing force), 是结晶所必需的. 这种非生理状态的作用可能会引起蛋白质结构的变化, 导致从结构出发对功能的解释产生偏差. X 射线小角散射能够在溶液状态下进行实验就是很好的补充. 下面是利用 X 射线小角散射结合蛋白质晶体学研究蛋白质结构和功能的例子.

光合作用是自然界中非常重要的一个反应过程, 它把来自太阳的能量固定到诸如碳水化合物等高能量的物质中, 为自然界的生命提供能源. 除了绿色植物, 很多细菌也能够利用太阳光获得能量. *Rhodospirillum rubrum* 就是一种光合作用细菌, 这种细菌还有一个奇特的地方, 就是它不仅能够利用二氧化碳(CO_2) 进行光合作用, 而且可以利用一氧化碳(CO). 其关键是这种细菌具有一种蛋白：一氧化碳氧化激活蛋白 (CO-oxidation activator protein, CooA), 这个蛋白是一种基因表达调控蛋白, 一旦和细菌生活环境中的 CO 结合, 这个蛋白的结构会发生变化, 接着就能够结合到细菌基因组的 DNA 上, 引起细菌基因表达的变化, 表达出一些必要的蛋白来进行 CO 的氧化, 生成 CO_2.

这种根据外界环境来调节生物体内蛋白质的表达乃是生物体适应外界环境的基本能力之一, 很多蛋白都能够接受外界一些小分子作为信号, 产生结构变化, 结合到基因组的 DNA 上, 募集其他的控制基因转录, 表达的蛋白来生产所需要的蛋白质, 应对环境的变化. CooA 这个蛋白就属于 catabolite gene activator protein (CAP) 这个家族, 和 fumarate and nitrate reductase(FNR) 以及 cAMP-receptor pro-

tein(CRP) 很类似. 因此, 研究得比较清楚的 CRP 蛋白就可以在 CooA 的结构和功能研究中起到很好的借鉴作用.

CRP 蛋白能够结合生物体内常见的信号小分子 cAMP, 结合了 cAMP 后, 其结构发生变化, 能够结合到 DNA 上, 募集其他蛋白来进行转录、表达, 这个机制和 CooA 非常类似, 只不过 cAMP 换成 CO 罢了. 对于 CRP 蛋白, 人们已经解析出了这个蛋白和 cAMP 的复合物, 以及结合上 DNA 的结构[13,14], 如图 8.12 所示.



(a)　　(b)

图 8.12　CRP 的结构

(a) CRP 结合 cAMP 的结构; (b) CRP 结合上 cAMP 和 DNA 的结构

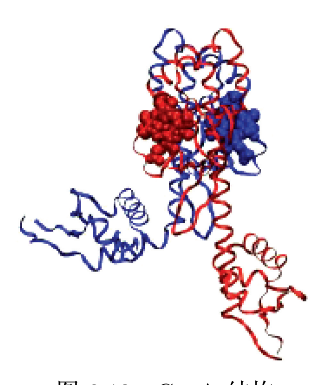


图 8.13　CooA 结构

CooA 在没有结合 CO 状态下的晶体结构

由于 CooA 结晶时, 很难把 CO 加进去 (一氧化碳毕竟是一种很毒的气体, 很难控制), 所以得到的是没有 CO 的时候 CooA 的结构[15] (图 8.13). 由于没有 CO 的存在, CooA 不能结合 DNA, 所以结合 DNA 的结构还没有.

比较图 8.12(a) 和图 8.13 可以看到, CRP 和 CooA 结构上非常类似, 机制上也非常类似. 从以上的三个结构: 一个是没有结合信号分子, 一个是结合了信号分子, 一个是结合信号分子以后结合 DNA 的结构, 就能够很顺理成章地猜测出来这一类蛋白的工作机理: 这一类蛋白有两个部分组成, 分别是 “头部”, 也就是结合信号分子的区域, 这部分就像一个传感器; 另一部分就是 “爪子”, 能够抓住 DNA. “头部” 和 “爪子” 之间有一段 “铰链” 来连接, 信号分子结合在头部能够引起 “铰链” 区的变化, 导致 “爪子” 扬起来, 抓住 DNA. CooA 的结构中, 两个爪子取向不同, 说明了这些 “爪子” 有两个状态: 一个是放下来的, 这时候没有信号分子结合, 蛋白不能结合 DNA, 另一个就是扬起来, 这是由信号分子结合上去导致的, 于是就

能够抓住 DNA 了[16](图 8.14).

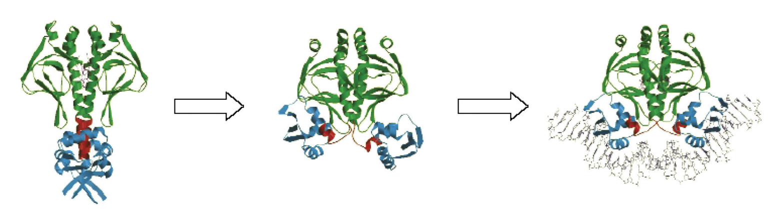


图 8.14 CRP 及 CooA 的工作原理 (后附彩图)

没有信号分子结合的时候, 蓝颜色的两个爪子是放下来的. 结合了信号分子后, 这两个爪子扬起来, 可以结合 DNA. CooA 的结构中两个爪子构型不同, 正好说明了两个爪子有两个不同的状态

这个解释看来非常完美, 在晶体学的结构数据也和这个模型吻合. 但是在后续的 X 射线小角散射实验中, 发现事情并不是那样的.

用 X 射线小角散射测量了 CooA 蛋白在结合 CO 前后结构的变化, 发现结构确实有些变化, 但是远远没有上面描述的模型那么大. 从小角散射得到的 $P(r)$ 函数的变化能看到与模型的不同 (图 8.15). 接着用晶体学的模型计算小角散射的曲线, 发现无论如何, 都不能获得满意的拟合结果 (图 8.16). 因此晶体学的模型和溶

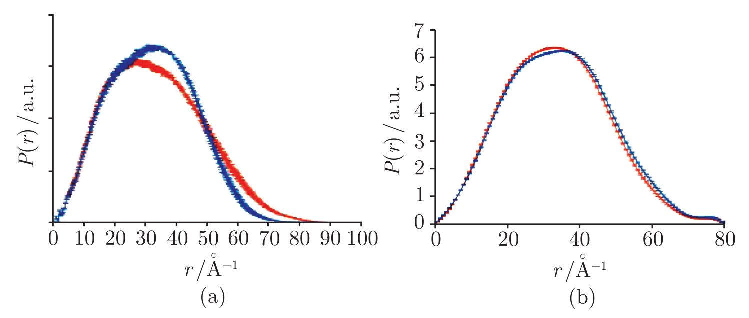


图 8.15 (a) 为根据模型计算出结合 CO 前后小角散射得到的对分布函数 $P(r)$ 的变化情况; (b) 实际实验结果

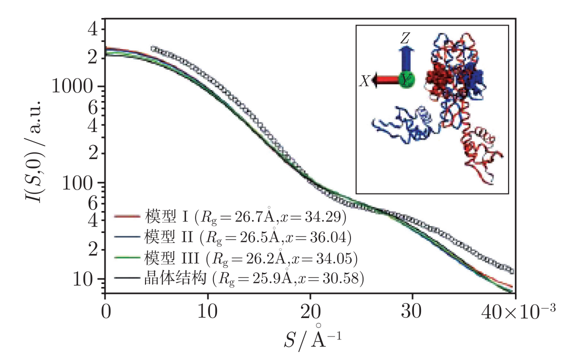


图 8.16 根据 CooA 的晶体学模型, 计算出来的小角散射曲线和实验结果也不吻合

液状态有差异, 在结晶过程中 (堆垛力) (packing force) 改变了蛋白的结构.

以 CRP 蛋白结合 cAMP 以后的结构作为模板, 把 CooA 的两个 “爪子” 扬起来, 通过调整 “铰链” 区域几个氨基酸残基的位置和取向, 其理论曲线与 X 射线小角散射曲线拟合得非常好 (图 8.17). 说明 CooA 在结合 CO 前后其结构存在变化, 但是远远没有晶体学的模型所预示的那么大. CO 的结合只是稍微改变了两个 “爪子” 的取向, 使得它们更加适合 DNA 的弯度而已[17].

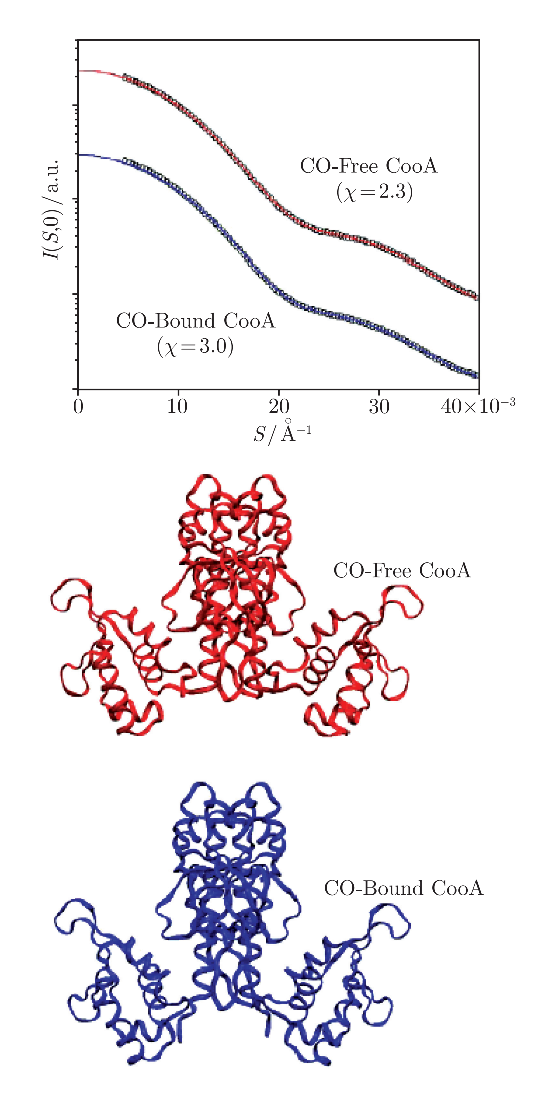


图 8.17　根据小角散射数据拟合得到 CooA 在结合 CO 前后的结构

后来的工作获得了 CRP 蛋白没有结合 cAMP 的解构, 确实在 CRP 中, 结构

的变化也没有那么大.

这个例子显示了, 在某些情况下, 蛋白质晶体学可能得到畸变的结构, 使后续的功能解释产生问题, 而结合 X 射线小角散射可以解决这些问题.

2. X 射线小角散射和蛋白质晶体学的结合解析蛋白质复合物结构

蛋白质是整个生命活动的主要承担者, 它们在执行功能过程中往往形成多分子的蛋白复合物. 这种复合物由多种成分经过适当化学修饰、高度有序并精确组装而成, 接受和执行重要的网络信息和功能. 它们的结构远不只是一些单体蛋白结构简单叠加, 这是因为生物体是一个极为精密的复杂体系, 每一个蛋白质都必须与其他蛋白 (或者其他生物分子) 协作才能发挥功能. 所以研究蛋白质一定要针对整个蛋白质复合物的体系, 才能更加深入和细致地诠释蛋白质在生物体内发挥的作用.

但是利用蛋白质晶体学来获得蛋白质复合物的结构也比一般的蛋白质要困难得多. 复合物由于各个蛋白组分之间仅仅依靠氢键、盐键、疏水相互作用等弱相互作用来连接, 因此是弱结合, 稳定性也不如单一蛋白, 导致蛋白质复合物的制备比单一水溶性的蛋白要复杂和困难. 蛋白质复合物的制备是一个在体外 (in vitro) 模拟生物体内 (in vivo) 复合物形成的过程, 一般不知道这些复合物能够稳定存在的确切条件, 而且这些复合物往往不稳定. 目前的生物化学和分子生物学方法制备蛋白质复合物的技术还不够成熟, 很难保证像单一的水溶性球蛋白可以实现大量的纯化. 由于样品量不足, 接下来的结晶条件筛选, 晶体优化等需要大量纯蛋白样品的步骤难以进行. 接下来进行结晶也是非常困难的. 由于结晶的材料都是不稳定的分子, 把它们有序地排列成晶体是相当的困难的, 即便有幸获得了晶体, 往往都是体积很小的微晶, 使用同步辐射也难以获得满意的衍射数据; 并且这些生物大分子结构上的不稳定性使晶体中分子堆积无序度增加, 衍射数据的质量差, 无法解析结构. 还有, 为了解决衍射的相位问题, 还要制备同晶置换晶体, 或者硒代蛋白, 这些要求无疑又进一步增加了复合物制备、结晶和衍射实验的难度.

由于蛋白质复合物分子量巨大, 核磁共振方法不能胜任结构解析的任务; 由于对称性低, 冷冻电子显微学难以获得原子分辨的数据. 而衍射方法, 由于必须使用蛋白质复合物单晶样品, 在制备上存在非常多的困难. 如果这些问题不能够克服, 蛋白质复合物结构研究将很难取得突破性的进展.

同步辐射小角散射技术结合蛋白质晶体学技术为解决这个难题提供了机会.

小角散射技术原只能给出一些比较粗略的结构信息, 如溶液中颗粒的大小, 颗粒的大致形状 (球形, 椭球形, 圆柱形等) 以及颗粒和介质的界面是否平滑等. 经过欧洲分子生物学实验室 (EMBL) Svergun 等的努力, 利用同步辐射的小角散射技术能够得到蛋白质在溶液中的低分辨率外形. 把小角散射和晶体学结合可以通过晶体学手段得到单个蛋白质的结构, 然后通过小角散射得到复合物的外形, 结合晶体

学的结构以及基于蛋白质 Docking 的理论计算, 可以将各个组分的蛋白质结构填入外形中, 从而得到最初的蛋白质复合物结构. 最后通过分子动力学或 QM/MM(量子力学和分子动力学结合方法) 方法优化复合物的结构.

这个方法避免了复合物结晶的困难, 不仅可以得到蛋白质复合物的结构, 而且得到的结构是蛋白质复合物在溶液中的结构, 更加接近生理状态, 对于理解蛋白质复合物的功能更加有利.

这个方法更吸引人的是可以获得蛋白质复合物在溶液中结构的动态变化, 包括在环境, 如 pH、离子浓度、离子种类和外加小分子等引起的结构变化过程, 对于理解其功能非常重要. 核磁共振波谱是溶液中动态结构研究的成熟技术, 但是研究蛋白质复合物这种巨大的分子体系又存在很大困难. 利用同步辐射的圆二色谱学和小角散射技术, 结合恒流 (continuous-flow) 或者停流 (stop-flow) 技术, 可以控制蛋白质复合物结构变化的过程, 把时间变化转化为空间位置的不同, 然后利用同步辐射的微聚焦光斑开展圆二色和小角散射研究, 就可以在不同位置获得变化不同阶段的

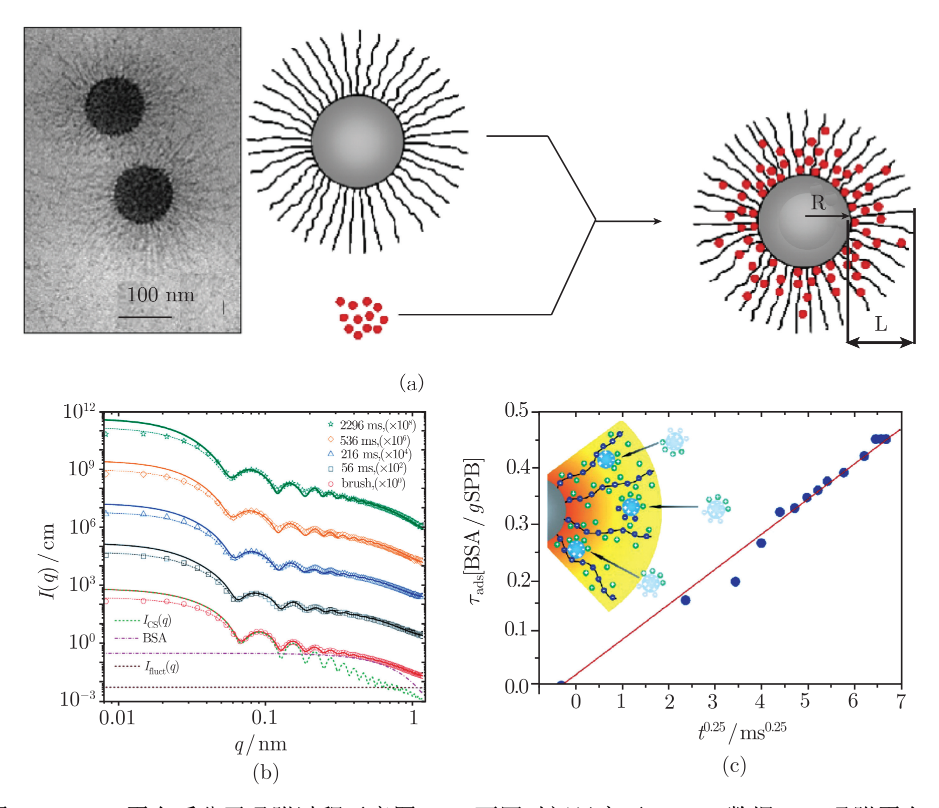


图 8.18　(a) 蛋白质分子吸附过程示意图; (b) 不同时间尺度下 SAXS 数据; (c) 吸附蛋白质量随时间变化的关系, 内插图示意蛋白质沿聚丙烯酸层移动过程

结构信息, 从而实现时间分辨结构观测的目的.

通过结合停流技术和小角散射研究蛋白质分子和固体的相互作用是一个研究实例. 该实验通过毫秒时间分辨小角 X 射线散射 (SAXS), 以停流 (stopped flow) 为触发手段, 研究牛血清蛋白分子在聚丙烯酸固体表面的吸附过程. 发现吸附蛋白质量和时间的关系是 $t^{1/4}$[18] (图 8.18).

目前时间分辨的小角散射 (以及广角散射 WAXS) 在生物学中的应用受到越来越多的关注. 图 8.19 是 ESRF 开展的 1ns 时间分辨广角散射 (WAXS) 跟踪蛋白质结构变化的实验结果[19]. 研究对象是在近生理环境下, 人血红蛋白被泵浦激光激发发生光解离的过程, 从弛豫态 (relaxed) 到紧张态 (tense) 跃迁, 这种结构变化导致氧的亲和力降低 300 倍, 具有重要的生物学意义.

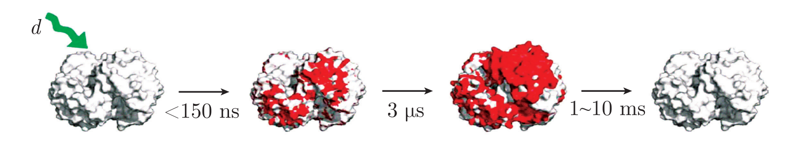


图 8.19 Pump 激光脉冲 (绿箭头) 光解离 Hb—CO 键, 蛋白质 <150ns 内发生三级结构变化, 紧随着 (<3μs) 发生弛豫态到紧张态的变化, 重新结合发生在 1~10ms 范围 (后附彩图)

8.4.2 基于自由电子激光的结构解析方法

目前确定生物大分子的三维结构最基本的手段是 X 射线晶体衍射, 特别是利用同步辐射的单晶衍射方法. 其基本要求是必须得到所研究生物大分子的单晶. 要得到生物大分子晶体往往需要花费大量的时间和精力, 有时甚至是不可能的. 更为困难的是一些在生命过程中发挥非常功能, 而且具有重大应用背景的蛋白, 如在人类基因中占到 30%的膜蛋白以及一些生物大分子复合体, 是难以结晶或是不可能结晶的. 如果能够在不需要结晶的条件下获得蛋白质的结构, 将在蛋白质结构的研究上取得突破性的进展.

晶体学解决结构问题的关键是利用单晶中原子位置排列的相干性, 大大增强了散射信号. 在不能得到空间相干的情况下, 即晶体无法获得的条件下, 假如有一束相干性很好, 而且强度很高的 X 射线, 那么就能获得足够强的散射信号来解析原子结构.

高强度、相干性极高的 X 射线自由电子激光 (XFEL) 为实现这一目标提供了一个最佳的解决方案. 对单个大分子或是几百个分子的聚集体, 在一个脉冲的持续时间内可采集到足够的散射数据来确定蛋白质的结构.

众所周知, 高强度的 X 射线会造成蛋白质结构的畸变和损坏, 而受损蛋白结构发生变化的时间与 XFEL 的脉冲持续时间是可以相比较的, 计算机模拟表明, 利用高强度和短脉冲的 XFEL, 有可能在受损蛋白质的原子还没有来得及移动之前就获

得实验数据. 近年来从散射信号提取结构信息的理论 (过采样, over sampling) 已经取得了引人注目的进展, 所需要的是在实验上实现这一类的研究工作, 这涉及探测器、实验方法等各个方面的研究和长足进展.

除了在结构解析中能够发挥革命性的推动作用之外, XFEL 还将为与时间分辨相关的研究注入新的活力, 它提供了研究诸如离子通道、分子马达、镶嵌在细胞膜中的蛋白质分子泵、光合作用及酶反应中的动力学过程进行实时跟踪和研究的手段. 生命过程归根结底是一个动态过程, 所以了解生物大分子在生命过程中结构的变化, 将对阐明其功能起到关键作用, 从而揭示生命活动的本质.

不需要结晶就能解决膜蛋白和复杂的生物大分子复合物结构无疑是结构生物学家梦寐以求的理想, X 射线自由电子激光为这个理想提供了一线曙光. 但目前国际上还处在开始酝酿或正在建造自由电子激光装置阶段, 如美国的 LCLS[20]、德国的 TESLA-XFEL[21]、日本 SPring-8 的 SCSS-XFEL[22] 等. 另外, 进行结构解析所需要的实验手段, 如样品操作、散射信号探测、散射相位解析等还需要大力发展. 这些技术如果不能解决, 将会使自由电子激光在结构生物学中的应用受到致命的阻碍, 就如样品冷冻技术阻碍了同步辐射在结构生物学中的应用几十年之久一样.

XFEL 的研究应该同时开展对实验方法和数据解析方法的研究. 这些研究不仅仅是自由电子激光应用的问题, 也是相关领域的重要和基本的问题, 只有这样, 一旦 XFEL 有所突破, 就马上能进行相应的结构研究. 2010 年 6 月 7 日在一次 SLAC Colloquium 上, Chapman 以 “LCLS (注: 美国 SLAC 国家加速器实验室的 “线性加速器相干光源) 上的首次生物学成像” 为题介绍了他刚做完的一个实验[23], 成功地采集了一套膜蛋白的单晶体衍射数据. Chapman 实验充分利用了 XFEL 的优点: ① 利用 LCLS 约 10^{10} 倍于第三代光源的光强对膜蛋白的纳米微晶产生有良好信噪比的衍射图, 免去困难的晶体生长; ② LCLS 可以提供 10~500fs 的 X 射线脉冲宽度, 实验利用 ~20fs 的超短 X 射线脉冲, 使蛋白质晶体在被破坏之前产生衍射, 彻底解决了 “辐照损伤” 的问题, 它还实现了用 “粉晶试样”(纳米微晶试样) 产生 “单晶” 的衍射. ③ 利用 LCLS 良好的相干性帮助恢复衍射相位. 直至本章完稿时, 他们已经成功地利用 LCLS 上收集的实验数据解析了光合系统 I 的结构, 文章已在 Nature 发表 [24,25]. 这个结果预示着 X 射线激光将要给原子尺度的物质结构分析带来重大的变革.

董宇辉　高增强

参 考 文 献

[1] Oppenheimer N J, James T L. Methods in Enzymology. Volume 177. Nuclear Magnetic Resonance. Part B. Structure and Mechanism. Elsevier, 1989.

[2] James T L, Dotsch V, Schmitz U. Methods in Enzymology. Volume 338. Nuclear Magnetic Resonance of Biological Macromolecules. Part A. Elsevier, 2002.

[3] James T L, Dotsch V, Schmitz U. Methods in Enzymology. Volume 339. Nuclear Magnetic Resonance of Biological Macromolecules. Part B. Elsevier, 2001.

[4] Frank J. Three-Dimensional Electron Microscopy of Macromolecular Assemblies. Oxford: Oxford Press, 2006.

[5] http://www.pdb.org/.

[6] Drenth J. Principles of Protein X-ray Crystallography. Third Edition. New York: Springer, 2007.

[7] Blow D M, Crick F H C. The treatment of errors in the isomorphous replacement method. Acta Cryst, 1959, (12): 794–802.

[8] http://cryst.iphy.ac.cn/.

[9] Hendrickson W A, Smith J L, Phizackerley R P, et al. Crystallographic structure analysis of lamprey hemoglobin from anomalous dispersion of synchrotron radiation. Proteins, 1988, (4): 77–88.

[10] Krishna-Mruthy H M, Hendrickson W A, Orme-Johnson W H, et al. Crystal structure of clostridium acidi-urici ferredoxin at 5-Åresolution based on measurements of anomalous X-ray scattering at multiple wavelengths. J Biol Chem, 1988, (263): 18430–18436.

[11] Hou H F, Liang Y H, Li L F, et al. Crystal Structures of Streptococcus mutans 2′-Deoxycytidylate Deaminase and Its Complex with Substrate Analog and Allosteric Regulator $dCTPMg^{2+}$. J Mol Biol, 2008, (377): 220–231.

[12] Xing W M, Zou Y, Liu Q, et al. Nature，2007, (449): 243.

[13] McKay D B, Steitz T A. Structure of catabolite gene activator protein at 2.9 Å resolution suggests binding to left-handed B-DNA. Nature, 1981, (290): 744–749.

[14] Schultz S C, Shields G C, Steitz T A. Crystal structure of a CAP-DNA complex: the DNA is bent by 90 degrees. Science, 1991, (253): 1001–1007.

[15] Lanzilotta W N, Schuller D J, Thorsteinsson M V, et al. Structure of the CO sensing transcription activator CooA. Nature Struct Biol, 2000, (7): 876–880.

[16] Chan M K. CooA, CAP and allostery. Nature Struct Biol, 2000, (7): 822–824.

[17] Akiyama S, Fujisawa T, Ishimori K, et al. Activation mechanisms of transcriptional regulator CooA revealed by small-angle X-ray scattering. J Mol Biol, 2004, (341): 651–668.

[18] Henzler K, et al. Directed motion of proteins along tethered polyelectrolytes. Phys Rev Lett, 2008, (100): 158301.

[19] Cammarata M, Levantino M, Schotte F, et al. Tracking the structural dynamics of proteins in solution using time-resolved wide-angle X-ray scattering. Nature Methods, 2008, (5): 881–886.

[20] http://www-ssrl.slac.stanford.edu/lcls/.

[21] http://xfel.desy.de/.

[22] http://www.riken.jp/XFEL/eng/.

[23] Chapman H. First Bio-Imaging Results from LCLS. http://www2.slac.stanford.edu/colloquium/pasteventdetails.asp?EventID=293.

[24] Chapman H, et al. Femtosecond X-ray protein nanocrystallography. Nature, 2011, (470): 73.

[25] Seibert M M, et al. Single mimivirus particles intercepted and imaged with an X-ray laser. Nature, 2011, (470): 78.

第 9 章　同步辐射 X 射线吸收谱精细结构

9.1　引　　言

X 射线吸收精细结构谱学 (XAFS) 技术由于具有对中心吸收原子的局域结构和化学环境敏感等特征, 能够在原子尺度上给出某一原子周围几个邻近配位壳层的结构信息, 包括配位原子的种类及其与中心原子的距离、配位数、无序度等; 并且 XAFS 可以研究固态、液态和气体等几乎所有凝聚态物质的局域结构. 因此, XAFS 已被认为是一种强有力的结构探测手段[1]. 自从同步辐射光源出现以来[2], XAFS 技术得到了极大的发展, 除了利用常规的透射 XAFS 研究一般的材料外, 荧光 XAFS 可以用于研究浓度为百万分之几的低浓度的样品和几个原子层厚度的薄膜样品[3], 磁 XAFS 可用于研究材料的电子自旋状态[4], 高温和高压的原位 XAFS 可用于研究材料的相变过程[5], 空间分辨的微区 XAFS 可用于研究材料的微区结构, 时间分辨 XAFS 可用于研究反应的动力学[6] 等. 近年来, XAFS 在物理、化学、生物、材料和环境科学等多个科学领域中已解决了许多重大的科学问题[7].

XAFS 的定义. XAFS 描述了在材料中特定原子吸收边的高能侧 X 射线吸收系数 $\mu(E)$ 的振荡结构, 如图 9.1 所示的铜箔的 Cu-K 边 XAFS 谱. XAFS 通常被分为两个部分: 扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 和 X 射线吸收近边结构 (XANES). EXAFS 指的是吸收边后 30∼1000eV 甚至更高能量范围内的振荡结构, 而 XANES 指的是吸收边附近 30∼50eV 范围内的精细结构.

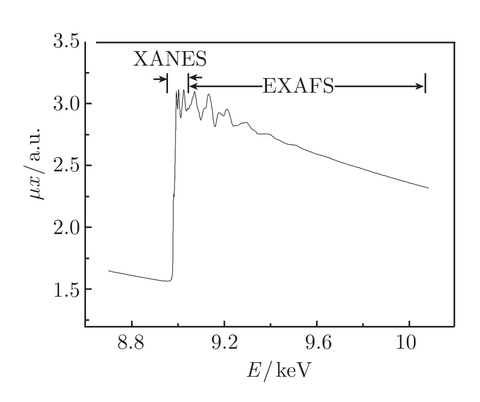


图 9.1　铜箔在 Cu-K 边的 XAFS 谱

XAFS 的发展. XAFS 现象最早是由 Friche 和 Hertz 在 1920 年发现的[8,9]. 但

对这种现象的解释却一直备受争议. 1931 年 Kronig 应用长程有序理论 (LRO) 将晶体中的 XAFS 振荡归结为态密度的影响[10], 但用 LRO 理论对 EXAFS 振荡峰的预测却不尽如人意. 随后, 1932 年 Kronig 针对小分子体系将 EXAFS 的振荡结构归因于周围原子对光电子跃迁矩阵元的影响, 这是一种短程有序 (SRO) 效应[11]. 关于 LRO 和 SRO 理论的争论一直持续了 40 年, 直到 1971 年 Sayers 等做出了开创性工作才结束, 他们对 k 空间的作图作傅里叶变换, 成功地把不同原子配位壳层的信号分离开来[12]. 至此, SRO 理论作为一种更普遍的 XAFS 理论才被人们广泛接受. XAFS 理论的另一个关键进展是对多重散射 (MS) 的准确描述. 1975 年 Lee 和 Pendry 利用 EXAFS 数据分析中的傅里叶变换, 首次提出基于有效路径长度的多重散射 EXAFS 的理论描述[13]. 后来 Rehr 和 Albers 发展了基于格林传播函数的可分离表示[13,14], 获得了关于 XAFS 路径的展开理论的巨大成功, 解决了很多计算上的困难. 随着同步辐射光源的广泛使用, XAFS 理论也逐渐得到发展[15~21], 能够更好地解释实验谱图中的精细结构. 现在, 通过从头计算的方法, 几乎所有的参数 (如温度[22~24]、键角[12,25~27] 和自旋依赖[28~31]) 都能被确定下来. 迄今为止, 人们已经提出了多种改进的理论计算模型, 如全路径多重散射 (FMS)[32], 自洽场和完全相对论计算[33,34] 等, 这些理论都被用在近边区域的定量分析中.

在实验技术方面, 从 20 世纪 30 年代到 60 年代, 已经利用传统的 X 射线管测量 XAFS 透射谱. 最近 30 年来 XAFS 技术发展非常快, 这主要归功于同步辐射 (SR) 的应用. 同步辐射具有几个非常优越的特点：高亮度、大范围连续波长可调、很好的偏振性和很小的发射角. 1974 年 Stern 首次用同步辐射光源采集 XAFS 谱[35], 这是测量技术得以快速发展的开始. 随后出现了使用高分辨单色器和电离室的探测技术[36], 针对低浓度体系的使用固体探测器的荧光技术[37], 针对时间分辨实验的能量色散技术[38], 以及表面敏感测量中的电子产额探测技术[39]. 随着第二代、第三代同步辐射光源的投入使用, 已发展出更多新的 XAFS 技术以适应结构研究中更为特别和要求更高的测量, 如时间分辨 XAFS、微区 XAFS 和 X 射线磁圆二色谱 (XMCD) 等.

9.2 XAFS 基本原理

9.2.1 单散射理论

物质对 X 射线的吸收是一个光电离过程, 原子 A 吸收 X 光子后, 内层电子被激发出来, 形成向外出射的光电子波. 此波在向外传播过程中, 受到邻近原子的作用而被散射, 散射波与出射波的相互干涉改变了 A 原子的电子终态波函数, 导致在高能侧 A 原子对 X 射线的吸收出现振荡现象, 这就是 XAFS 的产生原理, 图 9.2 出射波被近邻原子散射的示意图采用偶极跃迁近似[40], A 原子的吸收系数为

$$\mu = 4N_0\pi^2 \mathrm{e}^2(\omega/c)\left|M_{\mathrm{fs}}\right|^2 \rho(E_{\mathrm{f}}) \tag{9.1}$$

式中, N_0 为单位体积原子 A 的数目; ω 为 X 射线光子频率; $\rho(E_{\mathrm{f}})$ 为终态 f 的态密度, $M_{\mathrm{fs}} = \langle f|p\cdot\varepsilon|i\rangle$; p,ε 分别为电子动量、X 射线电矢量; $|i\rangle$, $|f\rangle$ 分别为电子的初态和终态.

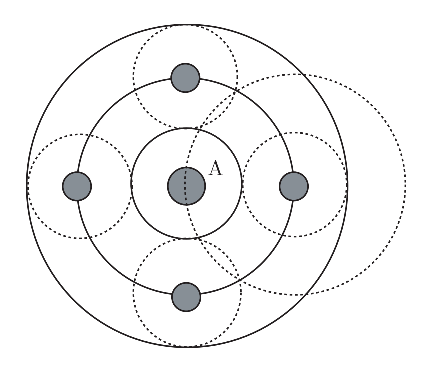


图 9.2 出射波被近邻原子散射的示意图

单散射理论[1] 假设出射的光电子波只被近邻原子散射一次, XAFS 振荡函数 $\chi(k)$ 可表示为

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2 f_j(k)}{k}\int_0^\infty \frac{g(R_j)}{R_j^2}\mathrm{e}^{-2R_j/\lambda(k)}\sin[(2kR_j + \delta(k) + 2\phi_{\mathrm{C}}(k)]\mathrm{d}R_j \tag{9.2}$$

式中, 光电子波矢 $k = [2m(E-E_0)/\hbar^2]^{1/2}$, E_0 为吸收边能量. 对于随机取向的多晶及溶液样品, 必须要考虑其键角的各向同性平均效应. 也就是说, 与吸收原子距离相近的同种原子难以分辨, 这些原子统称为 "配位壳层", N_j 表示第 j 配位壳层的原子数. 式 (9.1) 中的 S_0^2 为振幅衰减因子; R 为吸收原子与散射原子之间的距离; $g(R_j)$ 为散射原子的对分布函数; $\lambda(k)$ 为受激的光电子的平均自由程; $f_j(k)$ 和 $\delta(k)$ 分别为散射原子的背散射振幅和散射相移函数; $\phi_C(k)$ 为吸收原子的相移函数.

式 (9.1) 即通用 EXAFS 公式. 对于低无序系统, $g(R_j)$ 可以利用高斯分布表示为[1]

$$g(R_j) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2}\exp\left[-\frac{(R-R_j)^2}{2\sigma^2}\right] \tag{9.3}$$

这样式 (9.2) 简化为

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2 f_j(k)}{kR_j^2}\mathrm{e}^{-2k^2\sigma_j^2}\mathrm{e}^{-2R_j/\lambda(k)}\sin[2kR_j + \delta(k) + 2\phi_{\mathrm{C}}(k)] \tag{9.4}$$

此式为标准 EXAFS 公式, 其中 σ^2 (德拜–沃勒因子) 是散射原子距离 R 的均方差, 而 $\mathrm{e}^{-2k^2\sigma_j^2}$ 项表示热振动和结构无序对 EXAFS 振荡的影响.

对高无序系统, 如非晶材料和液体, $g(R)$ 函数的高斯分布模型将不再适用, 这时 $g(R)$ 可表示为 $P_{\mathrm{G}} \otimes P_{\mathrm{E}}$[1], 其中 P_{G} 为中心在 $R=0$ 处的归一化高斯函数, 而 P_{E} 为加权后的指数分布函数

$$P_{\mathrm{E}}(R)=\begin{cases}\dfrac{1}{\sigma_{\mathrm{S}}^{m+1}m!}(R-R_0)^m\exp[-(R-R_0)/\sigma_{\mathrm{S}}], & m=0,1,2,\ R\geqslant R_0\\ 0, & R<R_0\end{cases} \tag{9.5}$$

这样式 (9.2) 变为

$$\begin{aligned}\chi(k)=&\sum_j\frac{N_jf_j(k)S_0^2(k)}{kR_{0j}^2}\exp(-2k^2\sigma_{\mathrm{t}}^2)[1+(2k\sigma_{\mathrm{S}})^2]^{-(1+m)/2}\mathrm{e}^{-2R_{0j}/\lambda(k)}\\&\times\sin[2kR_{0j}+\delta_j(k)+2\phi_{\mathrm{C}}(k)+(m+1)\mathrm{actan}(2k\sigma_{\mathrm{S}})]\end{aligned} \tag{9.6}$$

9.2.2 多重散射理论

EXAFS 式 (9.3) 是建立在单散射近似基础上的, 它假定光电子的终态只受到近邻原子的单散射过程的影响. 显然, 若光电子波在返回到吸收原子前被两个或多个近邻原子多次散射, 这样单散射近似将不能适用, 而必须考虑多重散射的影响. 对于直线排列的路径 (即 3 个原子呈直线或近似直线排列), 其多重散射的贡献甚至会比高壳层单散射的贡献还大. 最早对多重散射 EXAFS 作出理论论述的是 Lee 和 Pendry, 他们把多重散射的贡献按其有效路径长度进行分类[12], 这对分析原子间距及其他结构参数非常有利. Rehr 和 Albers 发展了基于格林函数传播子可分离表示的路径展开方法[13,14], 克服了以往的多重散射理论计算方面的主要困难. 在散射原子位置分别为 $\boldsymbol{R}_1,\boldsymbol{R}_2,\cdots,\boldsymbol{R}_N=\boldsymbol{R}_0$ 的一条 N 节点路径 $\varGamma$ 中, XAFS 信号为

$$\chi_{\varGamma}(p)=\mathrm{Im}\left\{S_0^2\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\rho_1+\rho_2+\rho_N+\cdots+2\delta_1)}}{\rho_1\rho_2\cdots\rho_N}\mathrm{e}^{-2\sigma_{\varGamma}^2p^2/2}\mathrm{Tr}[M_lF^N\cdots F^2F^1]\right\} \tag{9.7}$$

式中, $\rho_i=p(\boldsymbol{R}_i-\boldsymbol{R}_{i-1})$, $p=(E-V_{mt})^{1/2}$ 为光电子相对于 muffin-tin 零点的动量; F^i 为第 i 个节点的散射矩阵元; M_l 为角量子数 l 的终态矩阵元. 当用 $k=(p^2-k_{\mathrm{F}}^2)^{1/2}$ 替换后, 就可以把 $\chi_{\varGamma}$ 重写为类似式 (9.4) 的表达式, 只是其中的振幅项为有效散射振幅 f_{eff}

$$\chi_{\varGamma}(k)=\mathrm{Im}\left[\frac{f_{\mathrm{eff}}(k)}{kR_{\mathrm{eff}}^2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(2kR_{\mathrm{eff}}+\delta_l(k))}\mathrm{e}^{-2k^2\sigma^2}\right] \tag{9.8}$$

FEFF 是根据这种算法实现从头计算 EXAFS 的程序, 该程序得名于理论中的有效散射振幅 f_{eff}, 是一个精确的、高阶的 XAFS 多重散射计算通用程序. 单散射和多重散射路径的有效振幅函数 f_{eff}、相移函数 $\delta_l(k)$ 及电子平均自由程 $\lambda(k)$ 都能用 FEFF 计算出来.

表 9.1 为拟合中使用的 10 个路径的表示及其各路径的简并度, 结构模型如图 9.3 所示的晶体 Ge 的金刚石结构. 在所有路径中, 每条路径的振幅强度高于最大值的 3%.

表 9.1 拟合中使用到的路径, 左栏中的 C 为中心吸收原子. B_1, B_2 和 B_3 分别为第一, 第二, 第三壳层的散射原子. $B_{1'}$ 为区别于 B_1 的第一壳层原子

路径	标号	简并度
$C \to B_1 \to C$	SS1	4
$C \to B_2 \to C$	SS2	12
$C \to B_3 \to C$	SS3	12
$C \to B_1 \to B_{1'} \to C$	DS1	12
$C \to B_1 \to B_2 \to C$	DS2	24
$C \to B_{1'} \to B_2 \to C$	DS3	48
$C \to B_1 \to B_3 \to C$	DS4	48
$C \to B_2 \to B_3 \to C$	DS5	48
$C \to B_1 \to C \to B_1 \to C$	TS1	4
$C \to B_1 \to B_2 \to B_1 \to C$	TS2	12

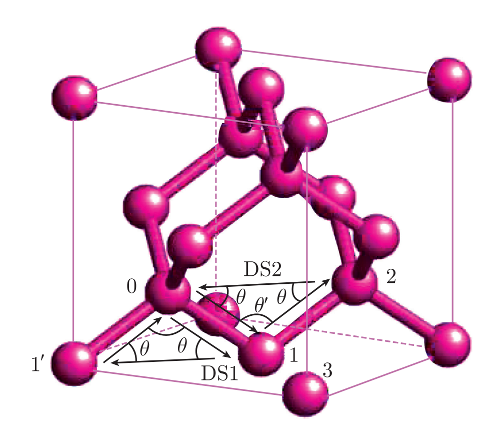
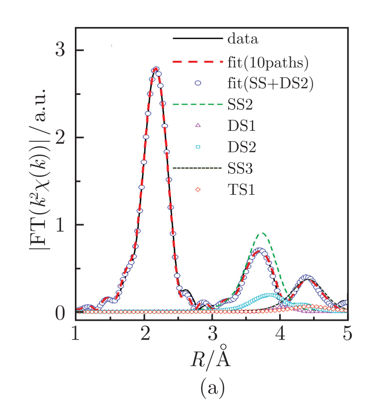


图 9.3 晶体 Ge 的金刚石结构

0 为吸收 Ge 原子. 1, 2, 3 为相应配位壳层上的原子; 1′ 为区别于 1 的另一第一壳层原子; DS1 和 DS2 为两个不同的 DS 路径

总的来说, 径向结构函数中高壳层的峰可能来自于两种类型的散射路径. 一类是单散射的 SS 路径, 另一类是多重散射的 MS 路径. 图 9.4(a) 和 (b) 分别为这两类路径对振幅峰和振荡曲线的贡献. 与 SS1、SS2、SS3 路径相比, 除了 DS2 外, 其他 MS 路径对总的振荡的贡献很小. DS2 的振荡幅度约为 SS2 的 25%. 图 9.4(b) 明显表明 DS2 与 SS2 近于相位相反, 因此 DS2 和 SS2 干涉后使图 9.4(a) 中的第二个峰强度降低.

既然除了 DS2 外的其他 MS 路径对总的 EXAFS 曲线的贡献很弱, 可以认为实验数据基本为各 SS 路径和 DS2 的贡献. 图 9.4(a) 可以做很好的说明, 空圈为使用四条路径得到的拟合结果. 在表 9.2 中, 括号内由 4 条路径得到的参数与由 10 条路径得到的参数基本一致. 这些都表明对于 Ge 的金刚石结构, 各 SS 路径和 DS2 路径对其前三个壳层的结构参数的决定起着重要的作用.



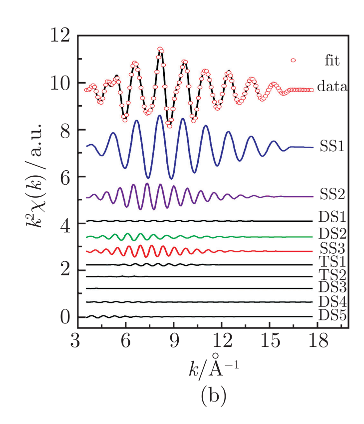


图 9.4 R 空间 (a), k 空间中各散射路径对总的 EXAFS 振荡函数的贡献 (b)

(a) 中黑色点线为 10 条路径拟合的结果, 空圈为 4 条路径拟合得到的结果 (SS+DS2)

表 9.2 利用 10 条路径拟合 Ge 得到的路径参数

路径	R/Å	$\sigma^2/10^{-3}$Å^2	ΔE_0/eV
SS1	2.453±0.005	3.8±0.2	10.1±0.6
	(2.540±0.005)	(3.8±0.2)	(9.8±0.4)
SS2	4.005±0.008	9.8±0.4	10.1±0.6
	(4.001±0.008)	(10.0±0.4)	(8.9±0.4)
SS3	4.696±0.009	12.8±0.8	10.1±0.6
	(4.690±0.009)	(13.5±1.0)	(9.8±0.4)
DS1	4.455±0.009	6.8±1.8	10.1±0.6
DS2	4.455±0.009	6.8±1.8	10.1±0.6
	(4.450±0.009)	(8.0±2.0)	(9.8±0.4)
DS3	5.577±0.012	8.7±5.3	10.1±0.6
DS4	5.577±0.012	8.7±5.3	10.1±0.6
DS5	5.577±0.012	8.7±5.3	10.1±0.6
TS1	4.905±0.010	7.6±0.4	10.1±0.6
TS2	4.905±0.010	7.6±0.4	10.1±0.6

注: 括号内的参数为通过 4 条路径得到的结果, 4 条路径为 SS1、SS2、SS3、DS2.

9.2.3 EXAFS 数据分析

EXAFS 数据分析的目的是从实验谱中获取原子间距、配位数、无序度等结构参数[1], 对 EXAFS 数据的解释通常都基于 EXAFS 标准公式 (9.4). 标准的数据分

析过程一般包括下面几个步骤[41]：消除噪声、背景扣除、数据归一化、k 空间转换、傅里叶变换到 R 空间、反傅里叶变换以及曲线拟合.

1. 消除噪声

由于单色器的一些不正常的反射以及样品的一些衍射信号, 原始的 XAFS 谱有时带有一些异常尖锐的峰, 如图 9.5 所示. 这些尖峰是一些假信号, 有时甚至会比 EXAFS 信号的幅度强好几倍. 这些假信号会在傅里叶变换谱上产生所谓的 "鬼峰", 所以通常在做进一步数据处理前需要消除一些影响太大的假信号. 常用的消除方法是对假信号前后的数据做多项式拟合来内插假信号区域内的数据.

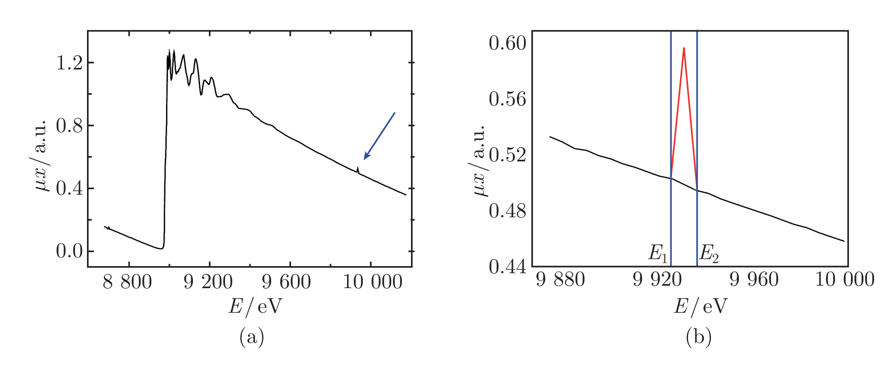


图 9.5 铜箔在 Cu-K 边的原始 XAFS 谱 (a) 及消除假信号 (b)

2. 背景扣除

在对 EXAFS 数据进行分析的时候, 通常只对吸收边后的数据感兴趣而不太关心吸收边前的数据, 但是对于背景扣除, 边前数据是不可少的. 实验所得的吸收是样品对 X 射线的总吸收, 为分离某一吸收边的吸收系数, 必须扣除其他各层原子及其他原子引起的吸收. 一般是用 Victoreen 经验公式 $\mu_\nu(E) = aE^{-3} + bE^{-4}$ 或者修正后的 Victoreen 公式 $\mu_\nu(E) = aE^{-3} + bE^{-4} + c$ 对边前数据进行拟合, 然后再外推得到边后的吸收背景[42], 扣除此背景后, 即为所需吸收系数, 如图 9.6 所示.

3. 数据归一化

由于测量环境的不同 (如电子流束强度不同、样品厚度不同等), 同种样品在不同的数据采集条件下, 尽管谱形相同, 但吸收台阶和振荡强度相差一个比例系数. 为消除样品厚度和浓度带来的差异, 在对 EXAFS 数据处理前需要进行归一化, 归一化的公式是

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu(E_0)} \tag{9.9}$$

式中, $\mu_0(E)$ 为孤立吸收原子的吸收系数, 实验上不能直接测定, 理论计算结果也不

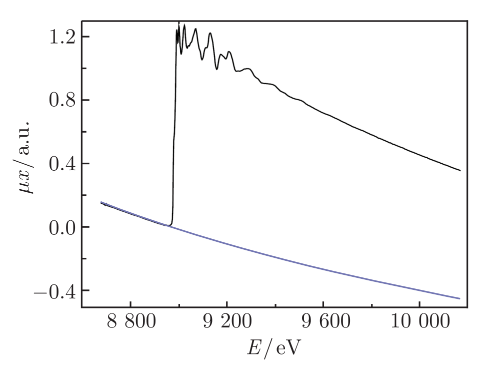


图 9.6　边前背景的扣除

能满足 EXAFS 数据处理的要求, 往往采用 $\mu(E)$ 的实验数据来拟合 $\mu_0(E)$, $\Delta\mu = \mu(E) - \mu_0(E)$ 即是振荡部分, $\Delta\mu(E_0)$ 为吸收边位置的 "边阶" 高度. 通常对边前和边后几百电子伏的数据用低次多项式分别进行拟合 $\mu_0(E)$, 边前和边后的 $\mu_0(E)$ 各自外推到 E_0 位置, 两条线在 E_0 处的差值就是边阶 $\Delta\mu(E_0)$. 将所有数据除以 $\Delta\mu(E_0)$, 得到与 $\Delta\mu(E_0)$ 相比的 EXAFS 曲线, 即为归一化 (图 9.7).

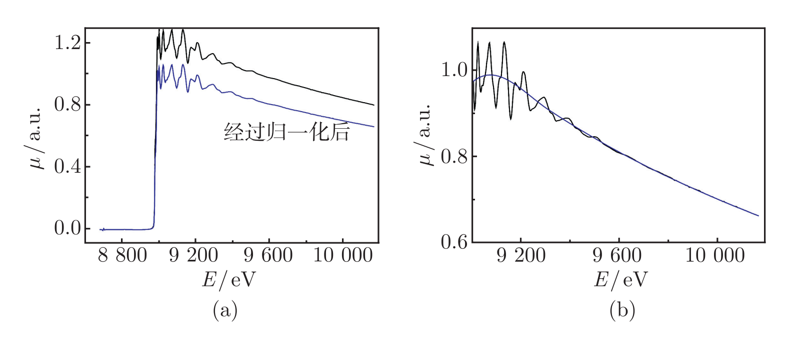


图 9.7　数据的归一化 (a) 及 $\mu_0(E)$ 的拟合及其扣除 (b)

4. k 空间转换及加权

为了进行随后的傅里叶变换, E 空间的 EXAFS 数据 $\chi(E)$ 通过 $k = [2m(E - E_0)/\hbar^2]^{1/2}$ 转换到波矢空间 $\chi(k)$. 从式 (9.4) 可以看出, EXAFS 信号与 k 成反比, 故在高 k 部分信号很弱 , 为了补偿信号在高 k 部分的衰减, 在实际的数据处理中 $\chi(k)$ 数据需要进行一定次幂 $k^n(n = 1, 2, 3)$ 的加权, 如图 9.8 所示.

5. 傅里叶变换到 R 空间

接下来的一个重要步骤是对经过 k^n 加权的 $\chi(k)$ 曲线做傅里叶变换, 把数据转换到 R 空间. 由于快速傅里叶变换要求数据有固定的间隔, 所以在作傅里叶变换前我们必须先对实验数据进行插值. 通常 EXAFS 分析中设定 $\Delta k = 0.05\text{Å}^{-1}$. 从 R

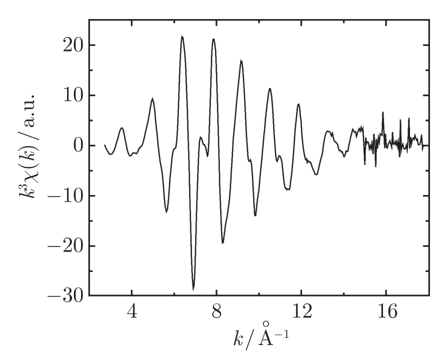


图 9.8 加权 3 次方的曲线 $k^3\chi(k)$

空间谱图中可以得到近邻原子的径向分布情况 (径向结构函数 RSF) 以及各壳层近邻原子对 XAFS 数据的贡献, 如图 9.9(a) 中 2.2Å处的强峰是实际键长为 2.55Å的 12 个 Cu 原子构成的第一配位壳贡献. 图中 R 值显然比实际值小, 这是由于相移的影响.

6. 反傅里叶变换

傅里叶变换把各相邻配位壳层分开以后, 可用滤波法除去大部分噪声, 可分别研究各个壳层, 并通过下一步的拟合过程解出结构信息. 图 9.9(a) 中的点线是为分离第一配位壳层信号所采用的窗函数, 进行逆变换再回到 k 空间. 图 9.9(b) 表示逆变换后的结果, 高频信号及噪声都已扣除.

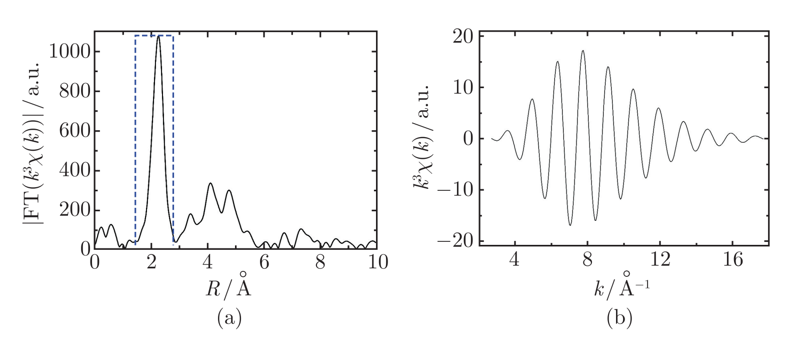


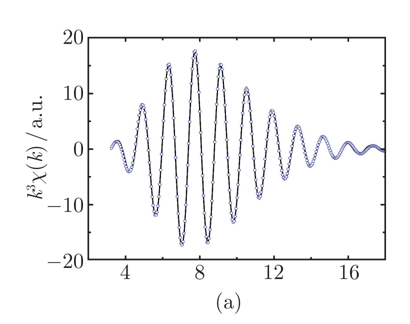
图 9.9 径向结构函数, 虚线为滤出第一配位壳层的窗函数 (a) 及滤波后的逆变换结果 (b)

7. 曲线拟合

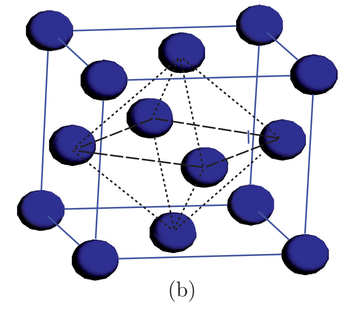
将单一壳层的振荡信号分离出来后, 就可以用 EXAFS 基本公式 (9.4) 拟合出定量的结构参数. 在拟合之前必须先获取振幅和相移函数. 这些函数可以通过处理标准化合物的实测谱得到, 或通过理论计算得到.

目前对 EXAFS 的 $\chi(k)$ 函数进行拟合的方法很多, 其中最常用的是非线性最

小二乘法. 但是非线性最小二乘法有一些缺点, 如容易陷入局部极小、拟合得到的结构参数没有物理意义等. 为了解决这些问题, 其他较新的算法, 如模拟退火法等被用来进行数据拟合 (图 9.10 和表 9.3).



(a)



(b)

图 9.10 实验结果 (线) 与拟合结果 (点) (a) 及拟合模型 (b)

表 9.3 Cu 箔的拟合结构参数

参数	理论值	拟合结果
键长/Å	2.55	2.54
配位数	12.0	11.8
结构无序度/Å	0.0	0.011
热无序度/Å	0.086	0.086
ΔE_0/eV	0.0	–4.38

9.3 XAFS 实验技术

一般来说, XAFS 中有用的信息 $\Delta\mu$ (吸收系数的振荡部分) 只占总吸收强度的百分之几, 这就需求对实验的测量必须有很高的精度. 实验的关键在于采用能量可调的高亮度 X 射线光源和选用高性能的探测器采集 XAFS 数据. 目前, 光源通常为高通量的同步辐射装置, 并通过双晶单色器来获得高能量分辨的单色光. 为了满足不同的研究需要, 已发展了多种 XAFS 测量方法, 其中最常用的就是透射法和荧光法, 如图 9.11 所示.

不同的实验方法对样品有不同的要求. 为了在测量中避免各种虚假信号的干扰, 得到比较高的信噪比, 要求比较严格地优化实验条件. 实验中必须注意以下几点：为提高信噪比, 要求调整好的光路既有最大的稳定光强同时又能有效地消除高次谐波的影响; 要求探测器在测量某一元素的 XAFS 数据的能量范围内具有良好的线性; 要求在测量 XAFS 数据的能量范围内打在样品处的光斑大小恒定; 为了避免采集数据时统计涨落误差的影响, 要求探测器至少有约 10^6 的实际光子计数, $\mu(E)$ 数据的本底噪声水平低于 10^{-3}.

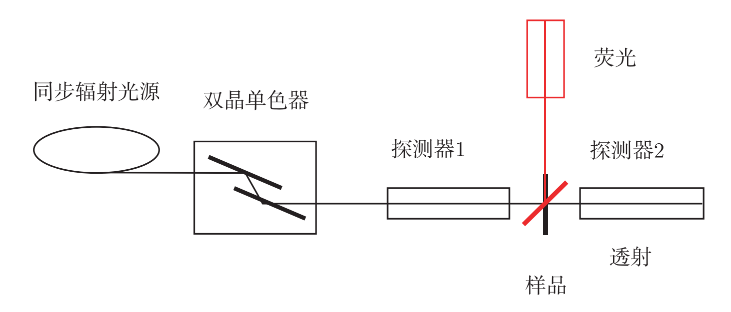


图 9.11 同步辐射 XAFS 透射和荧光模式探测示意图

同步辐射光源具有方向性强、高辐射强度、高稳定性、偏振性等性能. 对于 XAFS 实验, 它是具有广阔平滑连续谱的理想光源. 使用单色仪可从同步辐射中选取一定波长的单色光, 并可在一段波长范围内连续扫描, 这一优点对 XAFS 测量极为有利. 在测量样品中浓度很小的元素的 XAFS 时, 同步辐射更是其他 X 射线源不能比拟的. 并且同步辐射光源具有脉冲时间结构, 这一特点有利于开展动力学过程的研究.

XAFS 实验需要波长可调的单色 X 射线, 在同步辐射实验室, 广泛使用平行双晶单色器. 如图 9.12 所示, 入射同步辐射束具有连续谱, 经过平行双晶单色器, 出射光束的方向与入射束平行, 满足 Bragg 衍射公式: $2d\sin\theta = n\lambda$. 在 XAFS 实验中, 利用改变单色器与入射光束的夹角 θ 来实现 X 射线的单色化和改变入射 X 射线的能量.

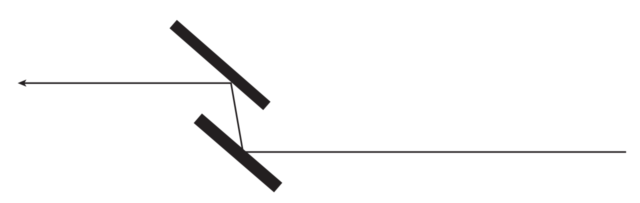
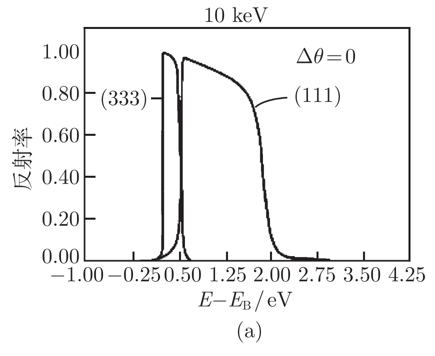


图 9.12 双晶单色器示意图

在一定的角度范围内, 对于不同的单色器得到不同能量范围的谱线. 并且对于不同的单色器, 有不同的分辨率, 如图 9.13 所示. 在出射光束中, 除基波外, 往往还有高次谐波存在. 为此, 双晶单色器的两块晶体是相互独立的, 可将第二块晶体稍微转离平行位置, 使高次谐波降低, 因为高次谐波的达尔文宽度小得多, 如图 9.13(c) 所示. 高次谐波也可用全反射镜截去.

在用同步辐射测量 XAFS 谱时, 每秒入射到样品上的 X 射线光子通量远在 10^6 以上, 因而样品前的探测器只能采用电离室. 并且为得到好的信噪比, 前电离室吸收入射光强的 20%左右为佳. 对于不同的测试样品 (不同的吸收边位置), 气体电离室有不同的配气情况.



Reflection	$\Delta E/E$
Si111	1.3×10^{-4}
Si220	5.6×10^{-5}
Si311	2.7×10^{-5}
Diamond111	6.0×10^{-5}

(b)

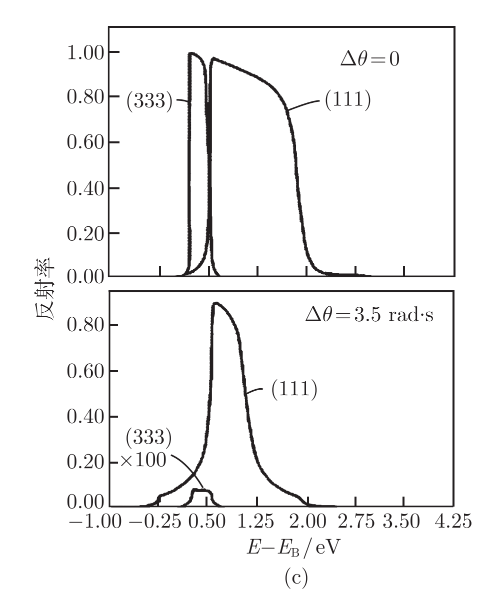


图 9.13　Si(111) 和 Si(333) 单色器的 10keV 的能量分辨 (a) 及不同单色器的能量分辨率 (b), 消除高次谐波 (c)

在做实验时, 优化光路和电子学系统 (如扣除电子学噪声) 等条件是获得高质量的数据的关键. 目前, 合肥国家同步辐射实验室 XAFS 站光源的技术指标如下：

单色仪 Si(111) 晶体 Bragg 角	$10^\circ\sim60^\circ$
光子能量可调范围	4.4∼12.5keV
光学系统输出 (样品上的光子通量)	5×10^8phs/s(100mA)
系统的能量分辨率 $\Delta E/E$	$> 5\times10^{-4}$(12.4keV)
样品上的光斑尺寸 $(H\times V)$	∼12.5mm×1.3mm

可测量的元素范围：

K- 吸收边：Sc 、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As

L- 吸收边：Sb 、Te 、I、Xe、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm 、Yb、Lu、Hf、Ta、W 、Re、Os、Ir、Pt、Au

前电离室是 N_2 和 Ar 的混合气体.

9.3.1　透射 XAFS 测量法

透射法是最主要的收集 XAFS 信号的方法. 如图 9.14 所示, 一束单色光穿过样品, 通过前、后电离室分别测量入射 X 射线 I_0 和出射 X 射线 I_t 的强度, 可得吸收系数 $\mu(E)=\ln(I_t/I_0)$. 通过转动单色器晶体而改变单色 X 射线的波长, 就可得到波长连续可调的单色 X 射线, 同时同步的测量 I_0 和 I_t, 就可得到 $\mu(E)$.

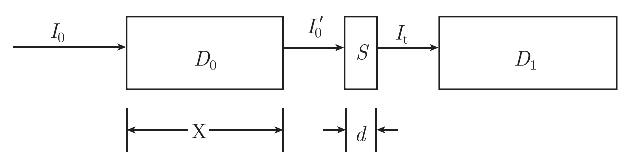


图 9.14 透射 XAFS 实验方法示意图

对于高浓度 (待测元素的质量百分比) 样品, XAFS 测量应采用透射模式. 对于粉末而言, 样品的颗粒尺寸必须小于吸收长度, 过 400 目的筛获得的颗粒大小比较适合.

在实验前, 应计算吸收长度 $1/\mu$, 对于单质, $\mu = \rho \cdot \sigma$(ρ 为密度, σ 为吸收截面); 对于化合物,

$$\mu = \rho_{\mathrm{M}} \sum_i \frac{m_i}{M} \sigma_i \tag{9.10}$$

式中, ρ_{M} 为密度; m_i/M 为第 i 个元素的质量百分数.

例如, Fe 对能量为 7.2keV 的 X 射线, $\mu = 7.86\mathrm{g/cm^3} \times 393.5\mathrm{cm^2/g} = 3092.91\mathrm{cm^{-1}}$, 吸收长度为 $1/3092.91 \approx 3.2\mu\mathrm{m}$. 即对于金属铁, 其颗粒大小应满足小于 3.2μm.

对于透射模式, 后探测器依然为气体电离室, 在保证后电离室有一定光子计数下, 为了获得一个适当的 I_t 值, 必须调整和优化样品的厚度. 一般来说, 应调整样品的厚度 d 以使跳高 $\Delta\mu d \approx 1$, 一般为 2~3 个吸收长度. 例如, 对于 Fe 金属单质, $d \approx 7\mu\mathrm{m}$; 对很多固态的金属氧化物, d 一般在数十微米; 而对浓度较低的溶液样品, 样品厚度 d 通常在毫米量级. 图 9.15 为信噪比与吸收的关系, 如果样品过厚, XAFS 信号将受影响.

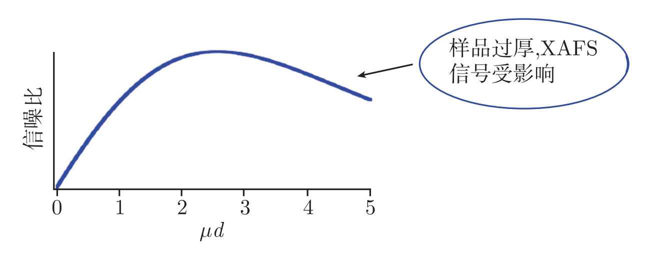


图 9.15 信噪比与吸收的关系[16,43]

此外

$$\ln\left(\frac{I_{01}}{I_{\mathrm{t1}}} + \frac{I_{02}}{I_{\mathrm{t2}}}\right) \neq \ln\left(\frac{I_{01}}{I_{\mathrm{t1}}}\right) + \ln\left(\frac{I_{02}}{I_{\mathrm{t2}}}\right) \Rightarrow \mu_{\mathrm{combined}} \neq \mu_1 + \mu_2 \tag{9.11}$$

所以, 尽可能使用厚度均匀, 没有孔洞的样品, 避免漏光的现象. 如果充分地满足了这些条件, 那么通过透射法就能够给出高质量的 XAFS 谱.

9.3.2 荧光 XAFS 测量法

在透射法的测量中, 必须把样品调整到一个合适的厚度, 以使跳高 $\mu d \approx 1$, 但是对于浓度比较低的样品, 透射光的强度就会呈指数衰减, 导致信噪比迅速降低. 在这种情况下, 由于荧光产额正比于吸收系数, 此时用荧光法测量更为适合. 在荧光 XAFS 测量时, 样品发射的 X 射线包括待测元素的荧光发射线、样品中其他元素的荧光发射线以及弹性和非弹性 (康普顿) 散射 X 射线.

为了采集到好的荧光 XAFS 谱, 需要收集尽可能多的可用荧光信号. 尽管通常情况下荧光发射是各向同性的, 但是由于来自同步光源的 X 射线在电子轨道平面上是偏振的, 因此散射强度是各向异性的. 这就意味着弹性散射在与入射光垂直的平面上是被强烈抑制的. 因此, 荧光探测器通常都布置在与入射光成直角的位置上, 而样品则放置在与入射光和探测器均成 45° 角的位置上, 如图 9.16 (a) 所示.

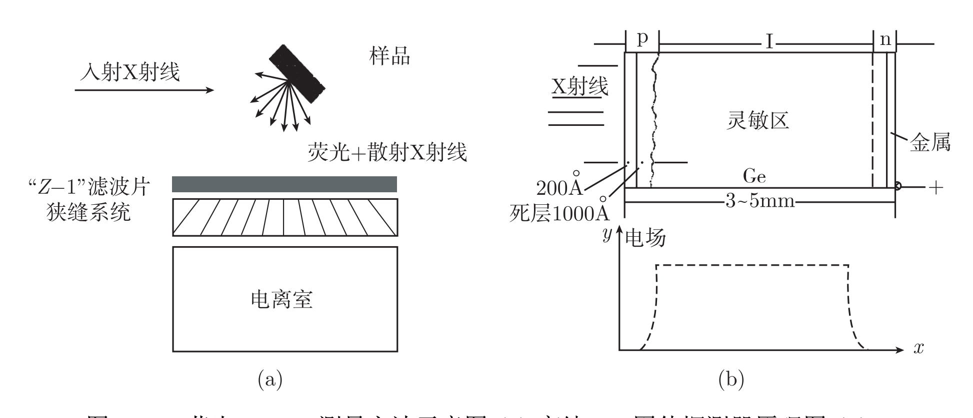


图 9.16 荧光 XAFS 测量方法示意图 (a) 高纯 Ge 固体探测器原理图 (b)

在荧光测量模式中, 希望仅采集待测元素的荧光信号, 而完全抑制散射峰和其他荧光信号. 这样将明显地抑制背底信号, 从而提高信噪比. 通常的做法是在荧光探测器和样品之间加上滤波片 (图 9.17), 滤波片由含有吸收边在待测元素的荧光能量和 X 射线弹性散射能量之间的元素组成, 这样它将允许待测元素的荧光 X 射线通过而将弹性散射 X 光子吸收. 一般滤波片由原子序数比待测元素原子序数 Z 小 1 的元素 (即 $Z-1$ 元素) 组成, 可以将散射信号的强度降低一个量级. 同时样品与电离室之间加上 Soller 狭缝, 只允许样品发出的荧光通过, 而将大部分的杂散光挡住.

在测量非常薄的薄膜样品或者浓度极稀的样品时, 为了获得高信噪比的信号, 常使用高灵敏和低噪声的多元高纯 Ge 固体探测器, 其原理如图 9.16(b) 所示, 在高纯 Ge 的一面掺入锂, 使锂向内扩散形成 N 型半导体, 在另一面用离子注入形成一个薄层的 P 型半导体, N 区和 P 区之间为一个探测器的有效区 I 区, 从而构成一

个 P-I-N 结. X 射线从 P 区进入探测器后, 在 I 区造成电离, 产生电子–空穴对, 它们在外加电场的作用下分别向正负极移动. 再经过低噪声、高倍率的放大, 得到最终的输出信号. 固体探测器的最大优点是具有很高的能量分辨率和很高的灵敏度.

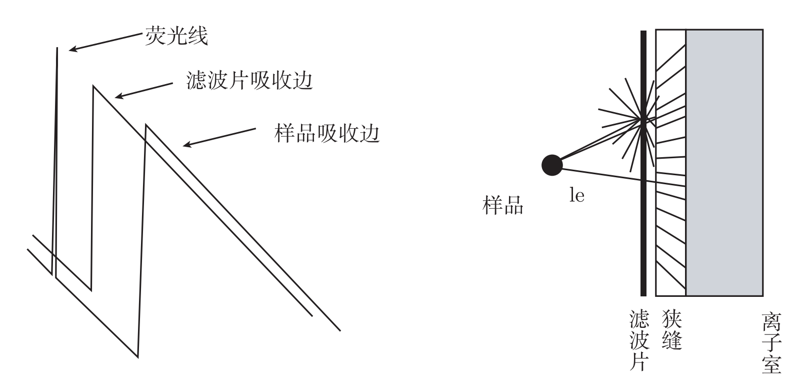


图 9.17 滤波片和 Soller 狭缝可以挡住大部分的散射光

在荧光法中, 要避免厚的浓缩样品, 如果不能满足, 将会使精细结构的振幅畸变, 如图 9.18 所示.

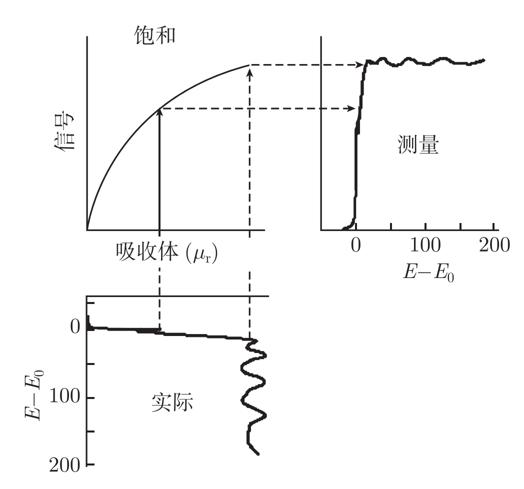


图 9.18 样品浓度对荧光 XAFS 信号的影响

在测量前应注意, 由于机械的原因, 单色器的能量刻度值需要经常校准才能满足 XAFS 实验的要求. 这可以根据所测元素相应的纯元素箔片作为标样, 如果没有合适的纯元素, 可根据实验线站的具体情况, 选择其他相近纯元素或者相应具有锐的吸收边的稳定化合物作为标样. Cu 的 K 边位置为 8979eV, 它位于典型的单色器的能量区域的中间, 因而 Cu 箔常用于校准单色器的能量刻度. 实验前, 先测出标样的吸收边位置作为单色器能量刻度的起始位置, 其他位置的能量值以该起始值为标

准进行修正.

值得注意的是, 标样除了可以用来校准单色仪能量刻度外, 还可用于 EXAFS 和 XANES 的数据分析. 数据分析用的标样按下述条件来选取：易从标样获得精确的相移和振幅参数; 结构特性尽可能与未知试样接近. 标样材料确定后, 标样和试样的 XAFS 测量应相继进行, 以保证仪器条件和扫描参数是相同的.

XAFS 的测量过程需要计算机控制, 实验前要选择适当的能量扫描范围, 扫描步长与每步计数的时间, 以保证在较少的时间内获得质量足够好的数据. 边前数据主要用于扣背底, 扫描通常从边前 200eV 开始, 每步 5eV; 在边附近 –20~+50eV, 为了得到近边的细微结构, 一般根据单色仪的分辨率确定步长, 一般为 0.5eV; 在 EXAFS 区域, 步长设计根据 $\Delta k = 0.05\text{Å}^{-1}$, 这里 $k = [2m(E-E_0)/\hbar^2]^{1/2}$, $\Delta k \approx 0.256(E-E_0)^{-1/2}\Delta E$, 因而在不同能量段步长可以取不同的值, 测量一直延伸到没有明显的振荡为止, 典型值为 1000eV.

9.3.3　电子产额测量法

全电子产额方法 (TEY) 是指测量通过样品的电流来获得 XAFS 信号的一种探测模式 (图 9.19). 在此模式下进行测量时, 从样品中出射的所有电子都将被收集. 这些电子包括弹性的光电子和俄歇电子, 以及一些非弹性的电子. 与荧光模式类似, 在这些电子中, 二次电子数和俄歇电子数都与吸收系数成正比, 因此可以通过分别探测二次电子和俄歇电子来获得 XAFS 信号. 通常俄歇电子的数量远远多于二次电子数, 因此在 TEY 模式下收集的电子主要是俄歇电子.

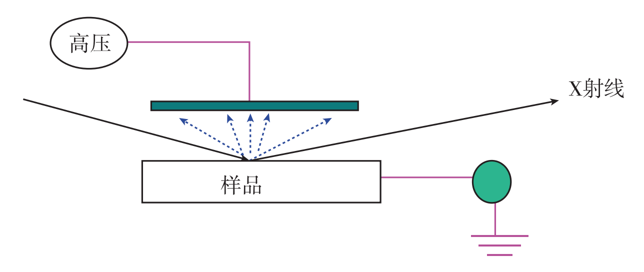


图 9.19　全电子产额方法的原理图

被 X 射线激发出来的俄歇电子的衰减系数与入射 X 射线能量之间的关系可近似表示为 $n(E) = 2 \times 10^8 E^{-0.5}\text{cm}^{-1}$, 则电子衰减长度为 $\tau_{\text{n}} = 1/n(E)$, 这里 E 的单位为 eV. 例如, 当 $E = 100\text{eV}$ 时, 电子衰减长度 $\tau_{\text{n}} = 5\text{Å}$; 当 $E = 1\text{keV}$ 时, $\tau_{\text{n}} = 16\text{Å}$; 当 $E = 10\text{keV}$ 时, 电子衰减长度 $\tau_{\text{n}} = 50\text{Å}$. 由于电子衰减长度一般为几埃到几十埃, TEY 模式下的 XAFS 测量对物质的表面结构非常敏感, 常被称为表面 EXAFS 或 SEXAFS.

此方法的缺点是：样品要求导电, 有较大的背底, 不适合于高浓度样品.

9.4 XAFS 的应用

9.4.1 纳米结构材料

纳米尺度物体的性质完全受到量子效应、尺寸效应、表面效应以及其他一些特殊效应的影响, 往往导致纳米物质的电子学、磁学、光学和化学性质发生根本性的改变, 并出现一些新奇的现象, 给制备特殊功能材料提供了新的机遇. 通过 XAFS 深入研究纳米物质的原子和电子结构, 能够给出许多有意义的信息并指导纳米材料的制备.

1. Au 纳米颗粒

图 9.20 (a) 显示了不同尺寸金的纳米颗粒的大小和形貌电镜结果[44]. 图 9.20(b) 为金箔以及不同尺寸 Au 颗粒的 L_3 边 EXAFS 振荡函数 $k^2\chi(k)$ 经快速傅里叶变换获得的径向结构函数图, 结果表明：随着颗粒尺寸变小, 振荡频率变小且强度降低; 与金箔的结构相比, 结构参数拟合结果给出的第一近邻 Au-Au 配位距离和配位数进一步说明 4.0nm、2.4nm 和 1.6nm 的 Au 纳米颗粒的晶格分别收缩了 0.7%、1.1% 和 1.4%.

图 9.20(c) 为不同尺寸 Au 颗粒 L_3 边的 XANES 曲线. 所有样品中 Au 的局域环境与金箔的相似, 但是随着颗粒尺寸减小, 白线峰 (图 9.20 (c) 中箭头所示) 的幅度增强, 表明 d 轨道空穴增加. 随着颗粒尺寸的减小, 相对于金箔样品, 空穴数分别增加了 7.2%、9.0% 和 11.2%.

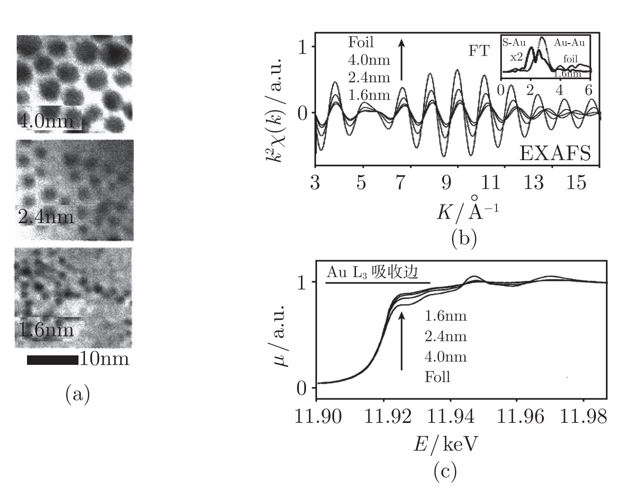


图 9.20 4.0nm、2.4nm、1.6nm 金颗粒的 TEM 图像 (a), 不同尺寸金颗粒的 $k^2\chi(k)$ 函数 (右上角为体相和 1.6nm 颗粒的径向结构函数图)(b), 不同尺寸颗粒 Au L_3 XANES 曲线 (c)

2. Te 纳米薄膜

图 9.21(a) 分别为在 20K 温度下利用 XAFS 测量的体材料 Te 及 300nm 和 0.5 nm 厚的 Te 薄膜中 Te 的径向结构函数[45]. 采用关联爱因斯坦 (Einstein) 模型拟合了 Debye-Waller 因子 σ_1^2, 图 9.21(b) 和 (c) 给出链内第一近邻 Te_0-Te_1 配位的 σ_1^2 和链间第一近邻 Te_0-Te_2 配位距离 R_2 随温度变化的规律. 当薄膜尺寸减小到 0.5nm, 链内 Einstein 温度升高, 结构无序度变大, 而链间第一近邻 Te_0-Te_2 键长的情况与 Te_0-Te_1 键长 R_1 正好相反, R_2 变大.

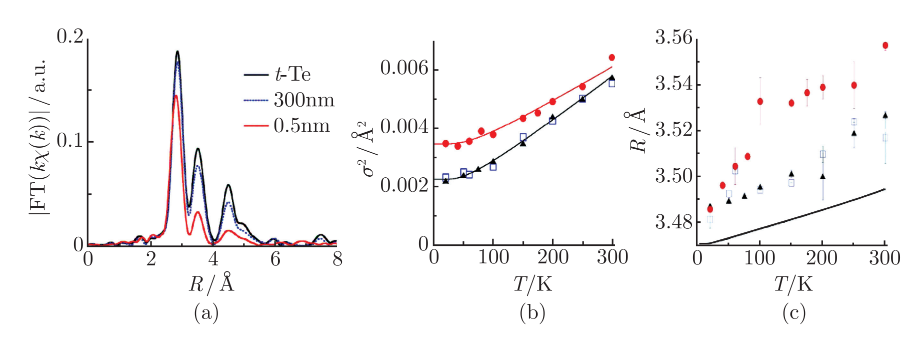


图 9.21　不同尺寸 Te 样品的 $k\chi(k)$ 函数经傅里叶变换后的径向结构函数曲线 (a), 链内第一近邻 Te_0-Te_1 配位无序度 σ_1^2 (b) 和变温的链间第一近邻 Te_0-Te_2 配位距离 R_2 (c)

三角形、立方形、圆形分别代表体材料、300nm 薄膜、0.5nm 薄膜样品, 实线代表文献中的计算值

3. C 纳米管

通过观察 C 的 K 边 (图 9.22(a)) 和 O 的 K 边 (图 9.22(b)) 的 XANES 谱可以监测 1s→ π* (垂直于 xy 平面) 跃迁和 1s→ σ^* (xy 平面内) 跃迁, 这两种跃迁可视为 1s 电子偶极跃迁至终态 π^* 或 σ^* 中的 p 态, 从终态对称性区分 sp^2 键 (π 型) 和 sp^3 键 (σ 型), 进而得到氧化和侧壁功能化程度的信息[46].

图 9.22(b) 给出了四种不同氧化程度的单壁 C 纳米管 (SWCNT)：① 液相臭氧氧化 SWCNT; ② 臭氧氧化 SWCNT; ③ 湿气氧化 SWCNT; ④ 原始 SWCNT 的 C 和 O 的 K 边 XANES 谱. 从图 9.22(b)C 的 K 边 XANES 谱可以看出, 随着氧化程度变强 (D→A), 285.4eV 处的本征 1s→ π* 跃迁峰强度下降, 这是由于侧壁功能化引起 π 轨道的分裂, 空穴数增加, 从而导致一部分电子转移. 图 9.22(C)O 的 K 边 XAFS 谱表明, 随着氧化程度变强, 吸收边的强度变强, 这被认为是由氧化后形成不同功能团结构所致.

图 9.23(b) 中的 B 为氢吸附前后 SWCNT 的 C 的 K 边 XANES 谱[47]. 能量在 285.5eV 和 293eV 处的特征峰分别对应于 π* 跃迁和 σ^* 跃迁, 氢吸附后由于 C-C π 键的氢化导致 π* 共振峰强度下降, 并伴随着 288eV 和 291eV 间 C-H* 共振峰强


度的增加, 说明在氢化学吸附过程后形成了 C—H 键.

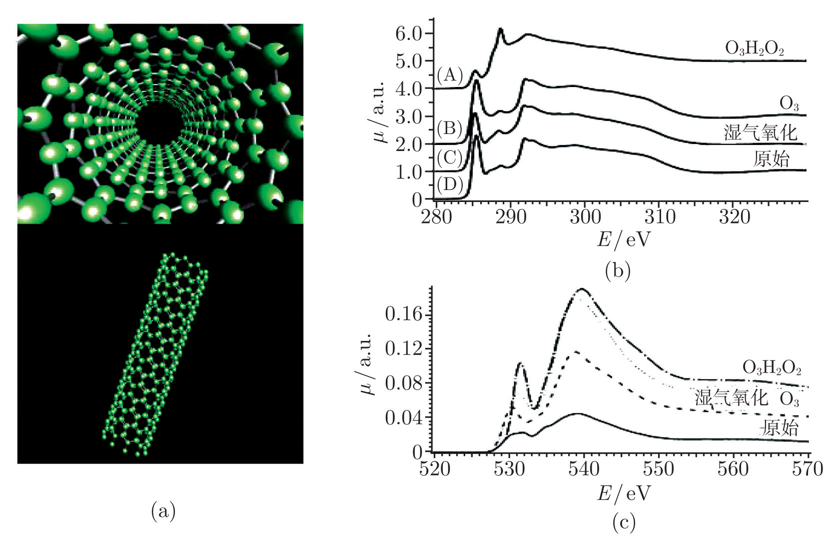


图 9.22　单壁碳纳米管结构示意图 (a)、不同样品的 C 的 K 边 (b) 和 O 的 K 边 XANES 曲线 (c)

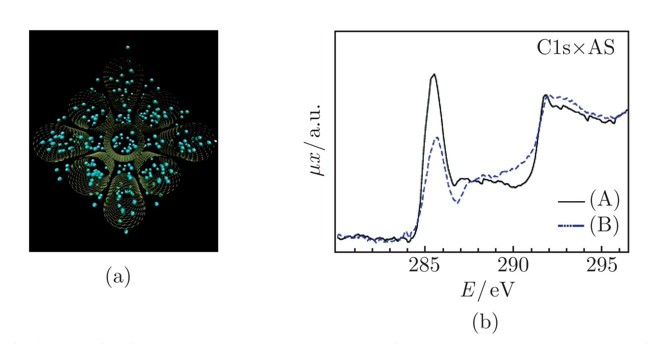


图 9.23　单壁碳纳米管中的 H_2 原子 (a), (b) 图中 A 为纯 SWCN, B 为氢吸附后 SWCNT 的 C 的 K 边 XANES 曲线

9.4.2　半导体材料

现代半导体工艺已能够制备出只有几个原子单层的量子阱或几个纳米直径的量子点. 掠入射荧光 XAFS 技术与多元固体 Ge 探测器技术的结合, 使得对半导体量子阱和量子点中元素局域结构的探测成为可能, 进而研究量子阱和量子点中的原子迁移和应变等关键问题.

1. Ge/Si 薄膜

图 9.24(a) 为用分子束外延方法在 Si(001) 衬底上生长 1~4 个 Ge 原子单层

(monolayer, ML) 薄膜的 Ge 的 K 边第一近邻配位壳层的 XAFS 振荡曲线和拟合曲线[3,48]. 当 1ML Ge 原子单层沉积到 Si(001) 衬底上, 形成了拉伸的二聚体结构 ($R = (2.51 \pm 0.01)$Å), Ge-Ge 键长明显长于体相 Ge 的 Ge-Ge 键长 (2.45Å); 当增加到 4ML 时, Ge-Ge 键长却缩短到 (2.47±0.01)Å, Ge-Si 键长也缩短到 (2.38±0.01)Å. 图 9.24(b) 是在 Si(001) 衬底上生长的 1~2ML Ge 覆盖层的表面应变示意图, 应力的类型由箭头指示. 应变是由表面重构 (二聚体应变) 和原子尺寸效应 (失配应变) 引起的.

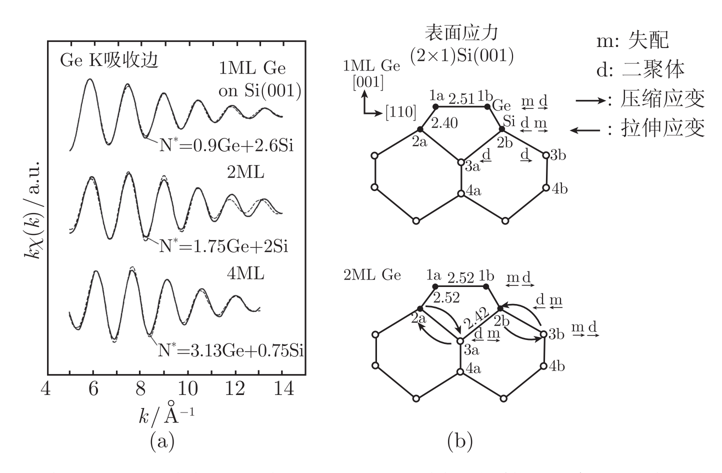


图 9.24 在 Si(001) 衬底上覆盖 1~4 ML Ge 样品的第一近邻配位壳层的 Ge K 吸收边 XAFS 振荡曲线和拟合曲线 (a), 在 Si(001) 衬底上生长的 1~2 ML Ge 覆盖层的表面应变示意图 (b)

2. GeSi 超晶格

图 9.25(a) 为超晶格薄膜 $(Ge_4Si_4)_5$、晶体 Ge 和 Ge_xSi_{1-x} 合金的 Ge 的 K 边 XAFS 归一化曲线 $\chi(k)$ 函数图[49]. 拟合计算结果得到, $(Ge_4Si_4)_5$ 超晶格薄膜的第一近邻配位键长分别为 $R_{\text{Ge-Ge}} = (2.42 \pm 0.01)$Å和 $R_{\text{Ge-Si}} = (2.38 \pm 0.01)$nm, 配位数 $N_{\text{Ge}} = 1.8$, $N_{\text{Si}} = 2.2$. $(Ge_4Si_4)_5$ 超晶格薄膜的 Ge-Si 键长与掺杂少量 Ge 原子的 Si 晶体的 Ge-Si 键长相同 (2.38nm), 表明键长的收缩达到了各向同性形变的极限. 根据这些结果认为, Ge 层与 Si 层的晶格扭曲是通过键弯曲来实现的, 同时 Ge 层间压缩程度较大. 图 9.25(b) 为具有理想 Ge/Si 界面 (左) 或混合界面 (右) 的 $(Ge_4Si_4)_5$ 超晶格薄膜的结构示意图.

3. Ge/Si(001) 量子点

多重散射 XAFS 研究在 783K 的温度下生长以及随后在不同温度下 (573K 和 783K) 覆盖 Si 层的 Ge 量子点的结构[42]. 基于如图 9.26(a) 所示的结构模型, 将

XAFS 信号分为来自 Ge 岛和浸润层两部分而进行拟合, 拟合曲线如图 9.26(b) 所示. 考虑到界面混合的影响, 当覆盖 Si 层的温度分别为 573K 和 783K 时, Ge 岛中的 Ge 含量分别约为 0.9 和 0.4, 与在 573K 温度下覆盖 Si 层的 Ge 量子点相比, 在 783K 温度下覆盖 Si 层的 Ge 量子点中发生的 Ge/Si 界面混合程度更为强烈.

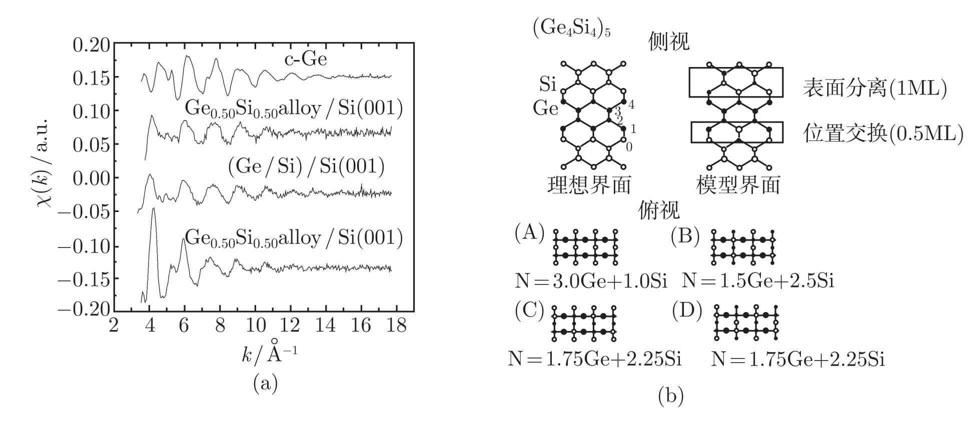


图 9.25 $(Ge_4Si_4)_5$、晶体 Ge 和 Ge_xSi_{1-x} 合金的 Ge 的 K 边 EXAFS 归一化曲线 (k) 函数图 (a), 具有理想 Ge/Si 界面 (左) 或混合界面 (右) 的 $(Ge_4Si_4)_5$ 超晶格薄膜的结构示意图 (b)

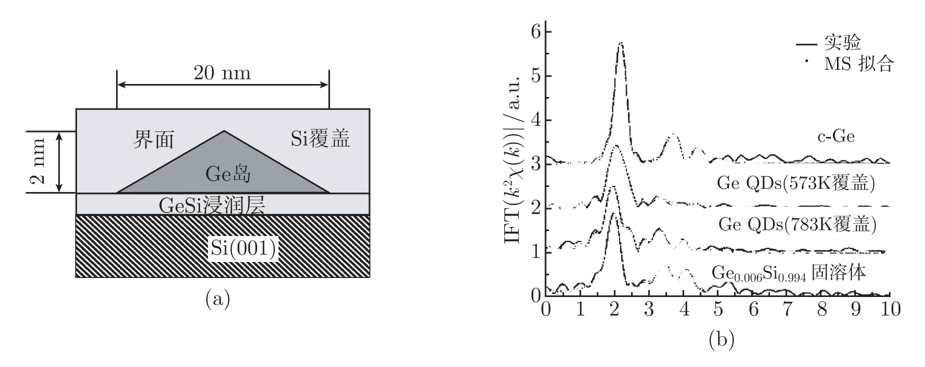


图 9.26 在 Si (001) 衬底上生长的 Ge 浸润层和 Ge 岛 (a), 经过傅里叶变换 $k^2\chi(k)$ 函数后获得的径向结构函数 (b)

9.4.3 磁性材料

磁性材料 (如多层膜和稀磁半导体材料) 中, 磁性薄膜层或磁性掺杂离子在样品中的比例较小, 使用常规的 XRD 等技术难于获得有价值的结构信息, 而利用 XAFS, 尤其是荧光 XAFS 技术, 可以探测低含量磁性元素的局域原子和电子结构, 明确磁性离子的占位情况, 探索磁性机理.

1. Fe/Ag(100) 多层膜

图 9.27(a) 和 (b) 是 Fe 膜厚度分别为 3ML 和 25ML 的 Fe/Ag(100) 薄膜 Fe 的 K 边 XAFS 谱经过傅里叶变换获得的径向结构函数及拟合曲线. 从图 9.27(a) 中配位峰的数目和位置可以看出, 当 Fe 的厚度为 25ML 时, Fe 薄膜仍保持 bcc 结构, 而当 Fe 薄膜的厚度减小到 3ML 时, Fe 薄膜的结构发生了变化, 形成了一种混合相[50].

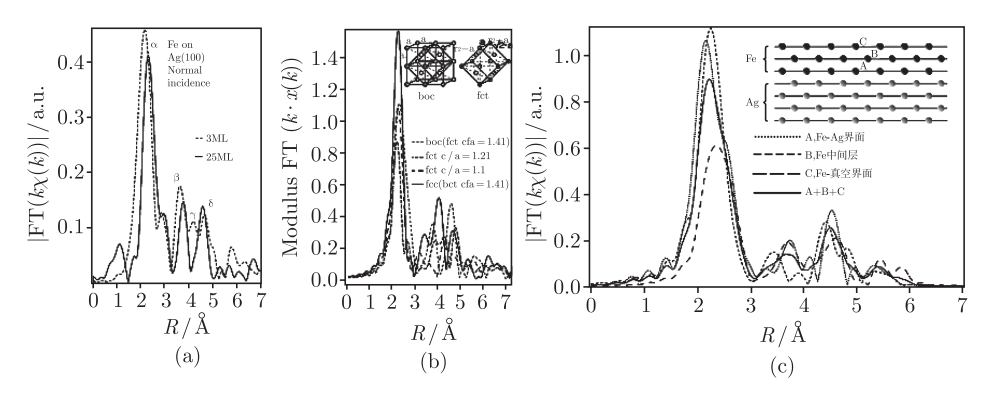


图 9.27 Fe 膜厚度分别为 3ML 和 25ML 的 Fe/Ag(100) 薄膜样品的径向结构函数 (a)、拟合的径向结构函数 (b) 及原位 XAFS 研究 Fe 厚度为 3ML 时的样品径向结构函数 (c)

从图 9.27(c) 可以看出, 当 Fe 薄膜厚度为 6～25ML 时, Fe 薄膜仍保持 bcc 结构, 而当 Fe 薄膜的厚度变成 3ML 时, Fe 并不是单一的配位环境, 而是形成了一种混合的结构, 这可能是因为 Fe 与 Ag 形成配位造成 Fe 元素局域结构扭曲的结果.

2. (Ga, Mn)N 稀磁半导体

磁性离子在稀磁半导体中的占位情况可以用 XANES 进行有效的判断. 图 9.28(a) 和 (b) 分别为 Mn 替代位、Mn 间隙位、Mn_{Ga}-Mn_I 二聚体和 Mn_4 团簇四个模型[51]. 图 9.28(e) 给出了它们的理论计算的 XANES 曲线与实验曲线的比较. 结果表明, 在 Mn 的浓度比较低的 $Ga_{0.990}Mn_{0.010}N$ 薄膜样品中, Mn 主要是以替代位存在. 对 $Ga_{0.975}Mn_{0.025}N$ 薄膜样品, Mn 离子除了占据替代位之外还以二聚体存在, 而对 $Ga_{0.900}Mn_{0.100}N$ 薄膜样品, Mn 原子主要以团簇形式存在.

图 9.28(f) 计算了闪锌矿结构 (Ga, Mn)N、纤锌矿结构 (Ga, Mn)N 和闪锌矿结构 (Ga, Mn)As 的自旋偏振态密度[52]. Mn_{Ga}-Mn_I 二聚体是一种反铁磁性的耦合, 在闪锌矿结构 (Ga, Mn)N 中 Mn_I 产生的磁矩很小, 所以不会对替代位 Mn 的磁矩造成很大的影响, 但是纤锌矿结构 (Ga, Mn)N 中轨道相互作用的比例相对晶体场很大, 会导致 Mn_I 产生较大的磁矩, 引起整体磁矩的大幅衰减.

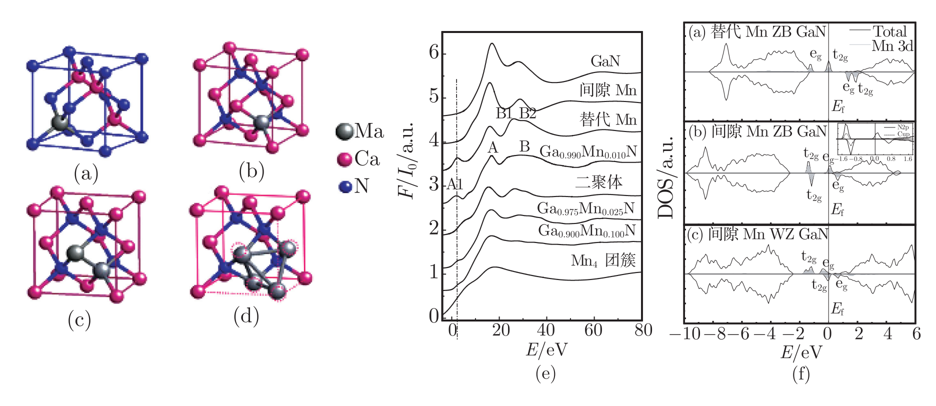


图 9.28 GaN 中 Mn 离子的不同位置 (a) 替代位 (b) 间隙位 (c) 二聚体 (d) 团簇; GaMnN 稀磁半导体实验与计算 XANES 谱 (e) 及自旋偏振态密度 (f)

3. (Zn, Co)O 和 (Zn, Mn)O 稀磁半导体

Park 等利用 XAFS 技术研究了两种掺 Co 元素的 ZnO 样品[53]. 第一类是掺 Co 元素的 ZnO 薄膜 ($Zn_{1-x}Co_xO$, 其中 $x \leqslant 0.12$), Co^{2+} 替代 Zn^{2+} 的位置; 另一种类型是含纳米尺寸 Co 金属团簇的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜. 磁化温度曲线和磁化场曲线都表明, 第一种类型的薄膜是顺磁性的, 而第二种类型的薄膜是室温铁磁性的.

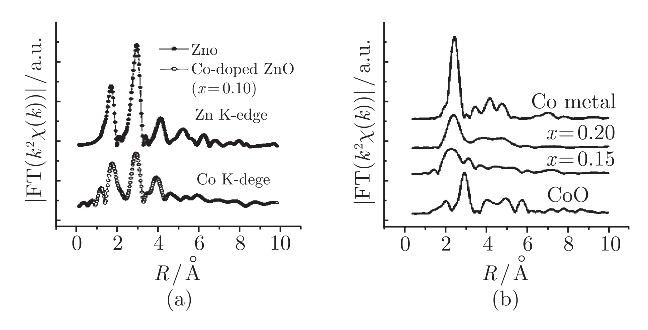


图 9.29 ZnO 薄膜的 Zn 的 K 边及 $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$ 薄膜的 Co 径向结构函数 (a); 几种含 Co 样品的 Co 径向结构函数 (b)

图 9.29(a) 为 ZnO 薄膜的 Zn 的 K 边以及 $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$ 薄膜的 Co 的 K 边的径向结构函数 RSF. $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$ 的 Co 原子的 RSF 与 ZnO 的 Zn 原子的 RSF 非常近似, 都在 1.55 和 2.90Å出现了两个主峰, 表明 $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$ 薄膜中的 Co 原子替代了 Zn 原子的位置, 并未形成 Co 金属团簇或 Co 的氧化物. 图 9.29(b) 为几种含 Co 样品的 Co 的 K 边 XAFS 函数经过傅里叶变换获得的 RSF, 包括掺杂 Co 元素的 ZnO 薄膜 ($x = 0.15, 0.20$)、Co 金属箔膜和 CoO. 从图中可以看出, 较高 Co 浓度的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜 ($x \geqslant 0.12$) 与金属 Co 的 RSF 类似, 说明形成了 Co 金属团

簇而非 CoO 团簇, 它们的存在导致了 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x \geqslant 0.12$) 薄膜的室温铁磁性.

图 9.30(a) 和 (b) 为 ZnO 的 Zn 的 K 边、$Zn_{1-x}Co_xO$($0.02 \leqslant x \leqslant 0.25$)、$Co_3O_4$、CoO 的 Co 的 K 边的径向结构分布函数. 从图 9.30(a) 可以看到, 当 $x = 0.02$ 和 0.05 时, $Zn_{1-x}Co_xO$ 的 Co 的 K 边 XAFS 函数曲线与 ZnO 的 Zn 的 K 边 XAFS 函数曲线非常相似, 随着 Co 浓度的增加, 函数曲线的形状逐渐向 Co_3O_4 的过渡, 但与 CoO 的相差较大. 从图 9.30(b) 中可以看到, 当 $x = 0.02$ 和 0.05 时, 在 1.6Å和 2.8Å附近出现了与 ZnO 相类似的两个峰, 它们分别对应于第一近邻 Co-O 和 Co-Zn 配位, 表明此时 Co 完全替代了 Zn 原子. 当 $x = 0.10$ 时, 中心位于 2.8Å处的峰明显加宽, 当掺杂含量达到 $x = 0.15$ 时, Co-O 峰仍然在 1.6Å附近, 但是 Co-Zn 峰的位置却左移到了 2.6Å处, 并且在 3.1Å处还出现了一个肩膀峰, 这表明此时出现了 Co_3O_4 产物.

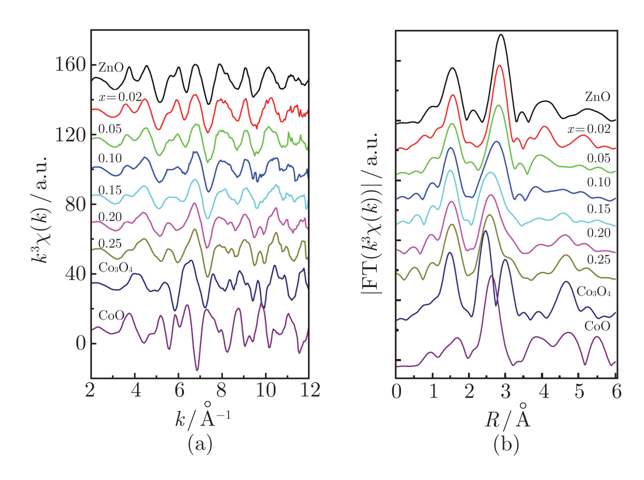


图 9.30　不同含量 Co 掺杂的 ZnO 及其 CoO, Co_3O_4 和 ZnO 粉末的 Co 的 K 边 (a) EXAFS $k^3\chi(k)$ 函数; 径向结构函数曲线 (b)

图 9.31(a) 为 $Zn_{0.98}Co_{0.02}O$ 和 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 的 O 的 K 边 XANES 实验谱和理论计算谱. 图 9.31(a) 中样品的 XANES 谱在边后区域存在两主要的特征峰 A 和 B, 这与无 O 空位模型的理论计算谱一致, 但是当有 O 空位存在时, 理论谱线中 A、B 峰将变成一个峰 C, 位置也发生了变化, 这是因为 O 空位的存在使得与 Co 原子 d 电子态相对应的施主态并不是来自 $Zn_{0.98}Co_{0.02}O$ 和 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$, 这表明样品中并不含有氧空位.

文献 [54] 利用 XAFS 技术确定了掺杂元素的分布状态. 图 9.32(a) 表明 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜中的 Co 原子替代了 Zn 原子的位置. 图 9.32(b) 为 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜的 O 的 K 边 XANES 实验谱和理论计算谱, 理论计算曲线和测量曲线重合较好, 说明替代位的 Co 离子可能是通过中心氧原子团聚, 这个结果从实验上证实掺杂在 ZnO

中的 Co 离子倾向于团聚而不是随机散布在晶格里.

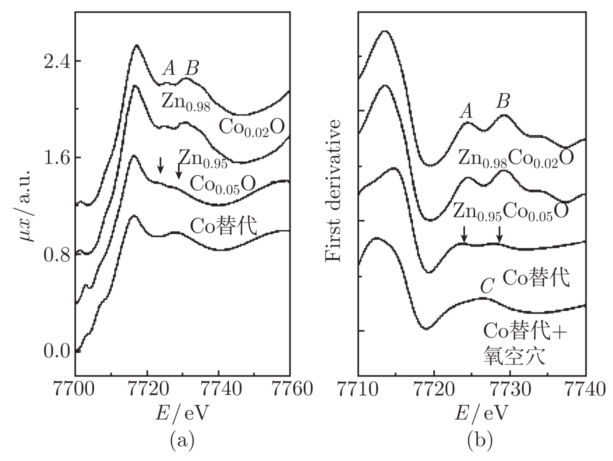


图 9.31 样品 $Zn_{1-x}Co_xO$ 的 XANES 实验光谱与两个模型结构的比较 (a) 相应的一阶导数 (b)

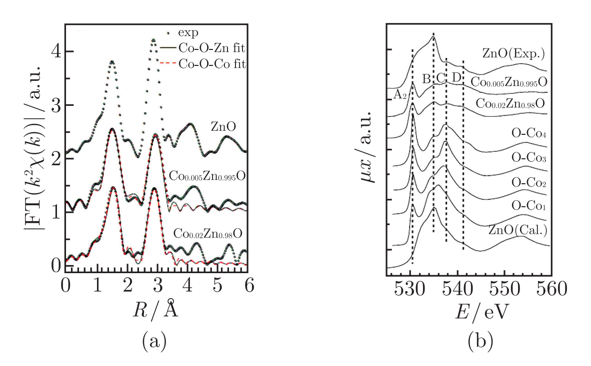


图 9.32 ZnO 粉末的 Zn 的 K 边及 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜的 Co 的径向结构函数曲线 (a); ZnO 粉末的 O 的 K 边及 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜的 O 的 K 边 XANES 谱, 以及 Co 替代中心吸收 O 原子周围近邻 1、2、3、4 个 Zn 原子理论的计算谱线 (b)

文献 [55]、[56] 利用 XAFS 技术研究了共掺杂 ZnO 薄膜中掺杂元素对磁性的影响.

图 9.33(a) 为 $Zn_{0.96}Mn_{0.04}O$ 和 $Zn_{0.96}Mn_{0.04}O$:N 薄膜的 Mn 的 K 边 XANES 谱以及理论计算谱, 可以看出, 图中的三条谱线比较相似, 说明 Mn 原子确实进入了 ZnO 的晶格并替代了其中的 Zn 离子.

图 9.33(b) 为 $Zn_{0.96}Mn_{0.04}O$:N 薄膜中掺杂 N 的实验和理论计算 XANES 谱. 图中 a、b、c、d 峰的位置与计算谱中的峰位置基本一致, 说明杂质 N 原子替代了 O 空位.

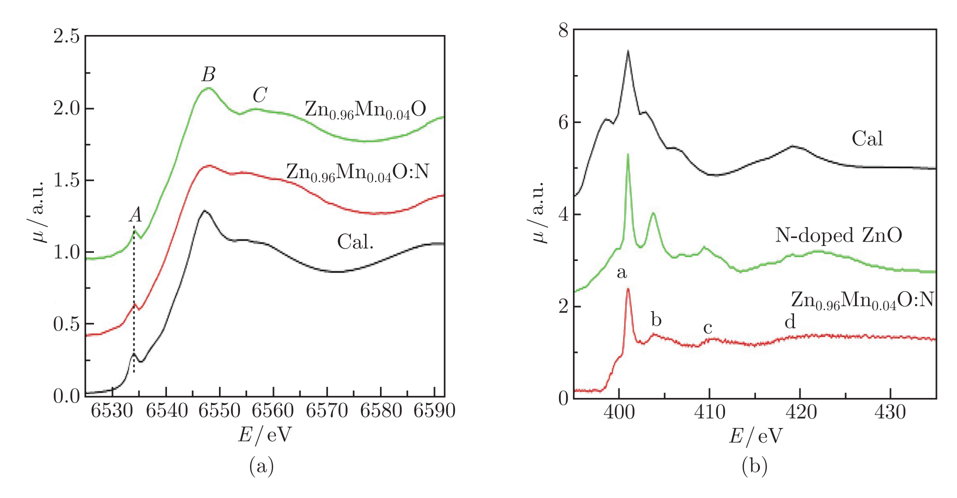


图 9.33　样品 $Zn_{0.96}Mn_{0.04}O$ 和 $Zn_{0.96}Mn_{0.04}O$: N 薄膜以及 Mn 替代 ZnO 中 Zn 原子的 Mn 的 K 边 (a) 和 N 的 K 边 (b) XAFS 谱

9.4.4　高温超导和巨磁阻材料

高温超导和巨磁阻材料中原子周围局域晶格扭曲和电子态的变化对其性质如超导温度以及磁性具有较强的影响, XAFS 在研究这些方面具有很大的优势.

1. 铜酸盐高温超导材料 (LSCO)

图 9.34(a) 为铜酸盐高温超导体中不同电场方向下 Cu 原子的径向结构函数

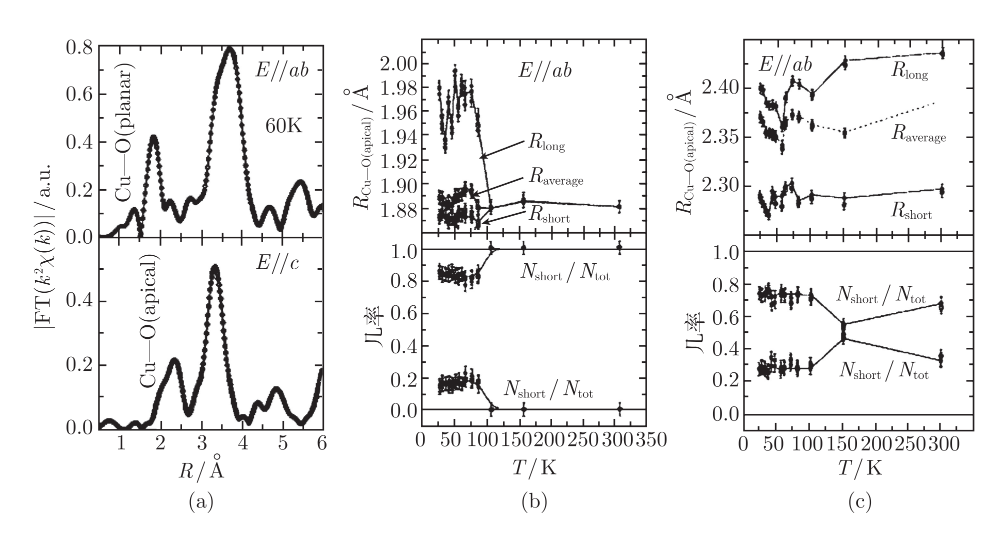


图 9.34　不同的 Cu—O 键 XAFS 信号所得出的径向结构函数曲线 (a); $E//ab$ 时的 Cu—O 键键长分布情况 (b); $E//c$ 时的 Cu—O 键键长分布情况 (c)

图[57]. 通过偏振 XAFS 测量电场与样品不同方向的信号可以很好地获得样品中不同晶面取向的 Cu—O 键长, 获得铜酸盐超导体的局域结构信息.

(1) $E//ab$ 平面时 (图 9.34(b)), Cu—O 长键在所有键中占有的比例约为 16%, 可以认为长键来自于 CuO_4 立方结构的倾斜, 倾斜角为 x, 由 $\cos x = R_{\text{short}}/R_{\text{long}}$ 可以算出 x 约为 18°.

(2) $E//c$ 轴时 (图 9.34(c)), 两个键长相差为 0.08~0.14Å, 单一的晶格所呈现出来的键长应该是 2.405Å.

上述结果说明, 在铜酸盐超导体中存在两种不同的 Cu—O 结构.

图 9.35 为铜酸盐超导体薄膜样品 Cu 的 K 边的 XAFS 结果[58]. 通过对 XAFS 信号的分析, 可以区分 CuO_6 中由 Jahn-Teller 扭曲而形成的 2 个长 Cu—O 键 (2.4Å) 和 4 个短 Cu—O 键 (1.89Å).

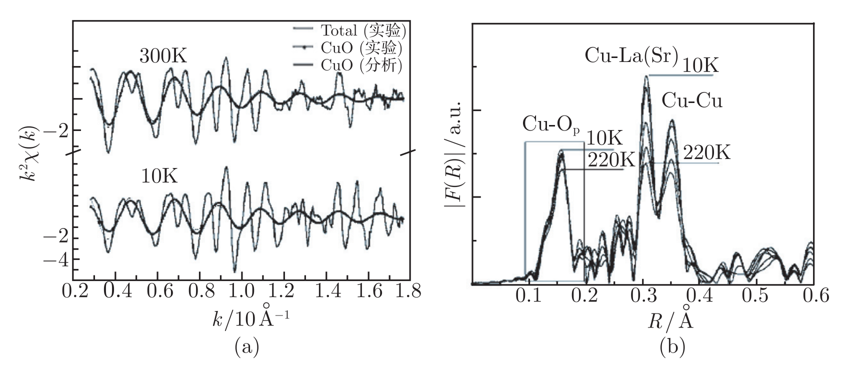


图 9.35　LSCO 薄膜样品的 XAFS 结果

2. 钙钛矿类巨磁阻材料

图 9.36 为在不同温度下测量的 $LaMnO_{3.006}$、$La_{0.35}Ca_{0.65}MnO_3$ 和 $La_{0.79}Ca_{0.21}$

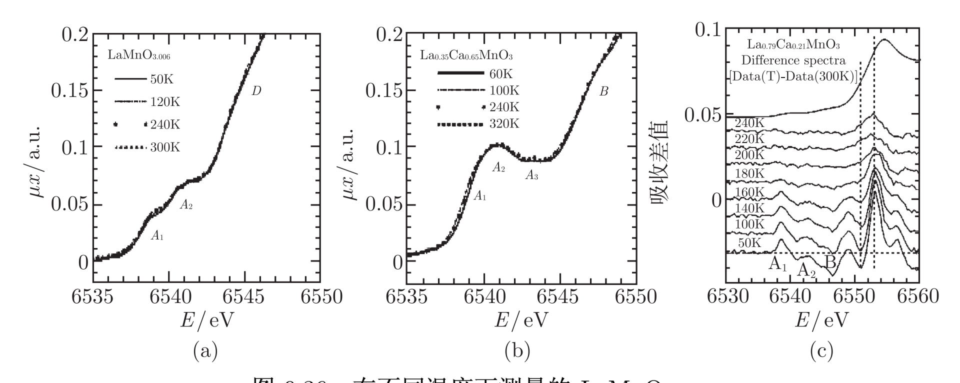


图 9.36　在不同温度下测量的 $LaMnO_{3.006}$

(a) $La_{0.35}Ca_{0.65}MnO_3$ (b) $La_{0.79}Ca_{0.21}MnO_3$; (c) 的 Mn 的 K 边 XAFS 谱

MnO_3 的 Mn 的 K 边 XAFS 谱[59]. 从图 9.36(a) 和 (b) 中可以看到, 当温度从大约 60 K 增加到 T_c(约为 210K) 时, A_1 峰是逐渐减小, 而 A_2 峰却逐渐增大. 造成这种现象的原因被认为是与 4p 态的轨道杂化从而影响了 3d 价态的电子而使样品的磁性发生变化.

9.4.5 催化剂和太阳能电池材料

理解和控制催化剂表面性能是研发新催化剂的关键, 由于 X 射线不会被反应体系中的气体所吸收, 且不需要待测样品具有长程有序结构, XAFS 可以用来研究活性位的结构变化以及分散的金属颗粒的非晶态结构, 所以在催化剂研究中得到广泛的应用.

1. 金属–载体的相互作用

图 9.37 为 $[Ru_6C]/MgO$ 催化剂经吸附、退火和反应三个步骤处理后 Ru 原子的 k^3 加权 EXAFS 振荡曲线[60], 经过拟合计算得到, 图 9.37(a) 中 $[Ru_6C]$ 结构的 Ru-Ru 为 2.91Å, $N = 4.1$ 和 Ru(-C-)Ru 为 4.10Å, $N = 1.0$, Ru-C 配位数从 2.8 减少到 2.1, Ru(-C-)O 配位数从 2.5 减少到 2.2, 说明在负载过程中每个团簇释放出两个 C-O 配位基团; 图 9.37(b) 中催化剂的 Ru-Ru 配位数 (4.2) 保持不变, 其键长从 2.91Å减少到 2.63Å, 说明团簇的结构收缩, 八面体对称结构发生扭曲; 在 523K 下给催化剂通入 $CO+H_2$ 反应气体, 图 9.37(c) 中 MgO 负载 $[Ru_6C]$ 的 EXAFS 谱线有很大的变化, 与真空退火样品相比, 近邻的 Ru-Ru 键长从 2.63Å增长到 2.87Å, 团簇结构的膨胀是由于 $[Ru_6C]$ 吸收了 CO.

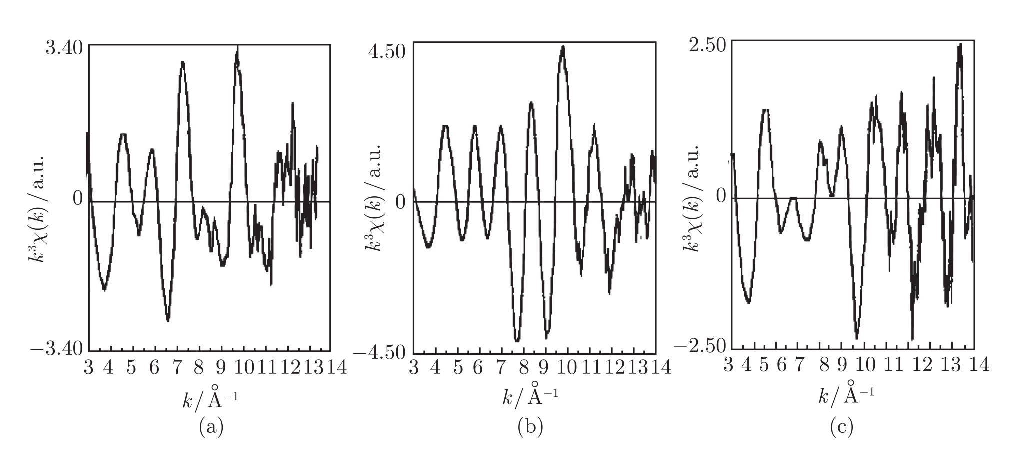


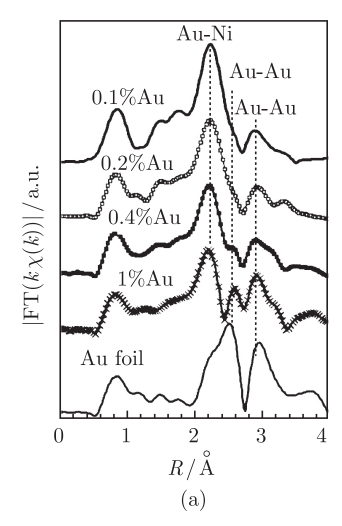
图 9.37 $[Ru_6C]/MgO$ 的 k^3 加权 EXAFS 振荡曲线

(a) 初始负载样品; (b) 在 623 的 K 下真空退火的样品;

(c) 在 523 的 K 下 CO/H_2 气氛中反应 1h 后的样品

2. 双金属–载体的相互作用

图 9.38(a) 是一系列 Au-8.8%Ni/$MgAl_2O_4$ 在 773K 下还原后的 Au L_3 边 XAFS 谱[61]. 除了对应于金属 Au 的 Au-Au 配位峰外, 在 2~2.5Å有新的特征峰出现, 该峰可归于 Au-Ni 间杂化原子第一壳层的相互作用. 数据拟合结果表明, 随着 Au 含量的增高, Au-Au 的相互作用明显提高. Au-Au 和 Au-Ni 的配位数随 Au 元素浓度的变化曲线如图 9.38(b) 所示, 从图中可以看出, Au 含量为 0.1%时, Au-Ni 的平均配位数是 5.3, Au 原子的近邻配位原子几乎都为 Ni 原子. 随着 Au 含量的增大, Au-Au 配位的比例增加.



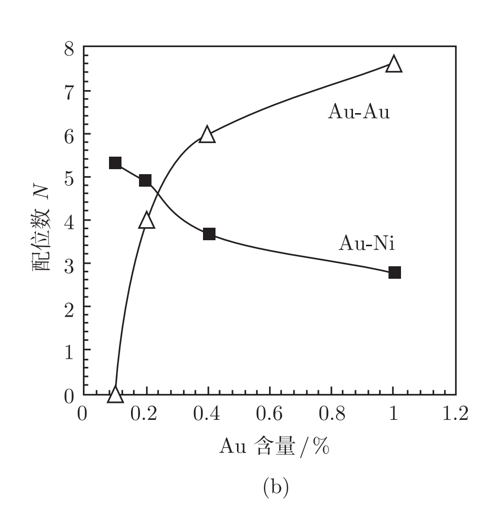


图 9.38 (a) Au-8.8%Ni/$MgAl_2O_4$ 在 773K 下还原后 Au 的径向结构函数曲线, 图中标明了 Au-Ni 和 Au-Au 相互作用的贡献; (b) 根据 Au-8.8%Ni/$MgAl_2O_4$ 的 Au L_3 边 EXAFS 数据拟合得到的 Au-Au (△) 和 Au-Ni (■) 的配位数

3. 太阳能电池材料

SnO_2/ZnO 或 ZnO/TiO_2 组成的核壳结构材料能够大幅提高染料敏化太阳能电池的光电转化效率.

图 9.39(a) 为 Zn/Sn 比分别为 0.1 和 0.5 的样品和几种标准化合物的 Zn 的 K 边 XAFS 曲线[62], 对 Zn/Sn 比为 0.5 的样品 XANES 谱进行线性拟合, 结果显示有 63%的 Zn 以 $Zn(OH)_2$ 的形式存在, 其余 37%的 Zn 位于 ZnO 中.

图 9.39(b) 是样品的径向结构函数, 对于 Zn/Sn 比为 0.5 的样品, 中心位于 1.5Å附近的第一配位峰对应于第一近邻 Zn—O 键, 它的强度和位置与 ZnO 中的 Zn—O 键相近似, 说明样品中 Zn 与 O 也是成四面体结构.

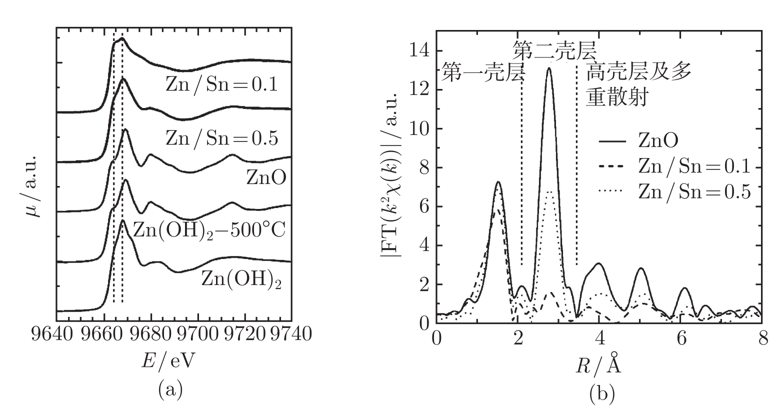


图 9.39 (a) Zn 的 K 边的 XANES 曲线; (b) Zn 的径向结构函数曲线

9.4.6 金属蛋白质

金属离子与蛋白质的肽链结合形成的金属蛋白对于生物体的生理功能具有重要的作用. 利用 XAFS 探测金属蛋白功能变化前后时金属离子的局域结构演变, 对于理解金属离子对于蛋白质的功能表达具有重要意义.

1. 含铁金属蛋白

图 9.40(a) 为在 70 K 下辐照高能 X 射线前后的肌红蛋白 (pH=7) 的 Fe 的 K 边 XANES 谱[63]. 图中辐照后 Fe 的 K 边的 XANES 谱线 (实线谱) 的吸收边位置相对于辐照前的 (虚线谱) 往低能方向移动了 0.6eV, 由于吸收边的位置取决于金属的氧化态, 这表明金属铁被还原, 从而导致金属中心有效电荷减少. 图中小框显示

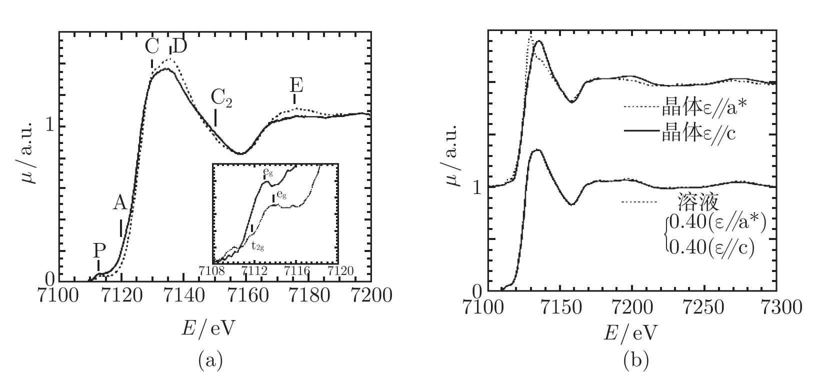


图 9.40 pH=7,70K 下肌红蛋白辐照高能 X 射线前后的 Fe 的 K 边 XANES 谱 (a); 溶液中 Mb(II) 与晶态样品的对比 (b)

$\varepsilon//a^*$ 表示血红蛋白平面的结构信息, $\varepsilon//c$ 表示 Fe 原子的轴向环境.

二者以 0.4/0.6 线性拟合得出图中的虚线

XANES 谱的吸收边前形状：t_{2g} 轨道由半充满变为满轨道, 而 e_g 由半充满变为空轨道, 可以认为是 Fe 由高自旋向低自旋转化. 从图 9.40(b) 可以看出, XANES 实验谱与晶体肌红蛋白拟合谱基本吻合, 微小的偏差可看做是肌红蛋白与其水合物的区别.

从图 9.41(a) 可以看出：当测量温度从 15K 升高到 160K 时, 肌红蛋白的 XANES 谱并无明显变化, 而当温度从 160K 升高到 200K 时, XANES 谱的变化显著, 表明 Fe 原子发生了高低自旋态间的同质异能素转移. 当温度从 200K 升高到 240K 时, XANES 谱的变化更为显著, 表明由 Mb(II)H_2O 过渡态至 Mb(II)·H_2O 的彻底光离解反应. 温度为 240K 时的 XANES 谱类似于温度为 20K 时的 Mb*CO 复合物, 仅有的区别来自于 CO 和 H_2O 分子电性质的差异. 根据图 9.41(b) 的理论模型拟合 XANES 谱得出相关结构参数, 对比显示 Fe-Nhis 减小 0.15Å, 而 Fe-O 减小 0.09Å.

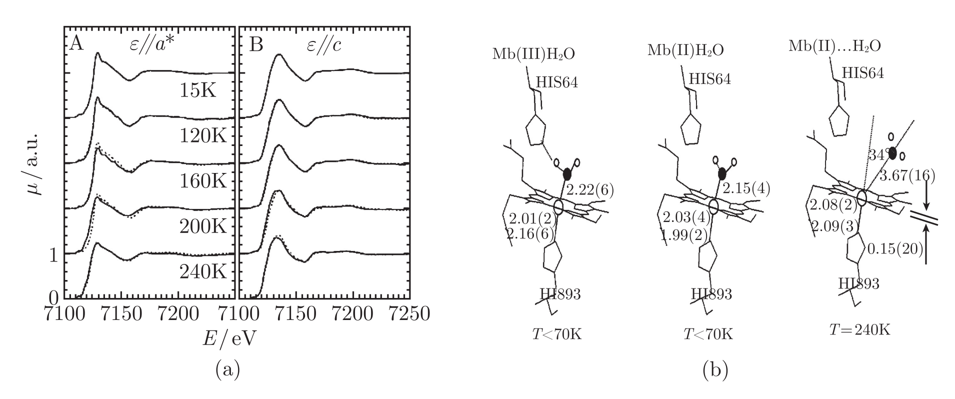


图 9.41 随温度变化的 Mb(II)H_2O 的 XANES 图谱 (a), 比较：A 为轴向偏振光谱, 显示水离解情况; B 为肌红蛋白卟啉环平面偏振光谱, 显示卟啉环平面的扩张; 3 种分子 3 维结构预测 (b)

2. 含锌金属蛋白

图 9.42(a) 为 MetE 和 MetH 的酶自由基 (实线) 添加了过量 L 型高半胱氨酸 (点划线) 和 L 型硒代高半胱氨酸 (虚线) 底物的 Zn 的 K 边 EXAFS 振荡曲线经过快速傅里叶变换获得的径向结构函数图[64]. 由图可知, 连接了底物后, 中心位于 1.8Å处的第一配位峰的幅度明显增强, 由于该配位峰的中心位置向高 R 方向移动, 可断定其幅度的增强不是因为无序度减少引起, 而是由 N、O 等低散射原子被 S 和 Se 取代而引起的. 由于 MetE 中 Zn 的含量比 MetH 高, 故而其配位峰幅度的增强更为明显.

用 Zn-Se 单电子复合轨道模型定量拟合出 MetE 和 MetH 中与 Zn 相关的键长数值, 通过 Zn-Se、Zn-S 和 Se-S 距离的比较, 得出各个键角为 $(106\pm1)°$(MetE)



和 (105±1)°(MetH), 证明二者为正四面体结构, 模型如图 9.42(b) 所示.

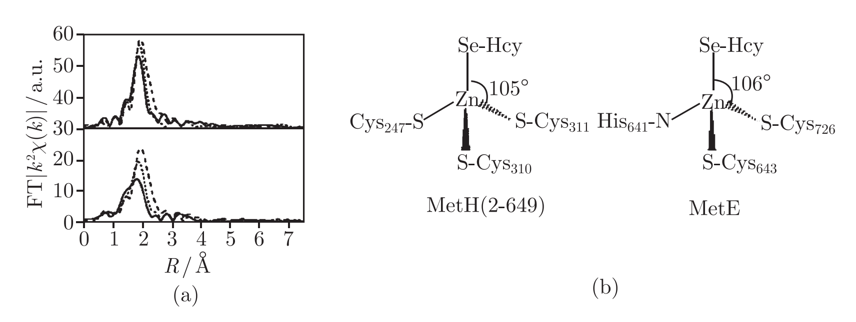


图 9.42 MetE(下) 和 MetH(上) 的 Zn 的 K 边 XAFS 径向结构函数图对比 (a) 及 MetE 和 MetH 的三维结构预测 (b)

图 9.43 为 MetH 和 MetE 添加了过量 L 型高半胱氨酸 (点划线) 和 L 型硒代高半胱氨酸 (虚线) 底物的 Zn 的 K 边 XANES 谱. 从图中可以看出, 两者均在 9663eV 和 9670 eV 处有一大一小两处衰减, 且连接底物后吸收边变窄, 并且吸收边的位置略微向低能方向移动. 将自由酶图谱和连接底物后图谱相减, 显示正常和硒代的高半胱氨酸几乎完全等价. 边位置的移动表明, Zn 的有效电荷减少, 这可能导致 Zn 1s 层电子激发变得更为容易. Zn—S 键长随着底物的加入而增加, 可能和此处峰变窄相关.

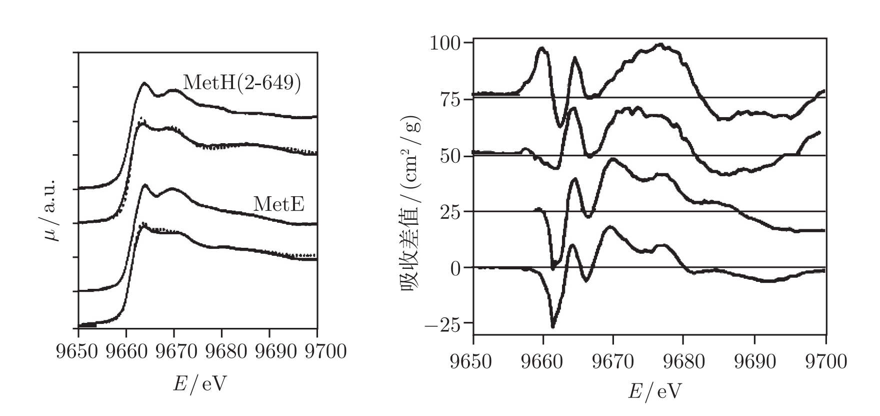
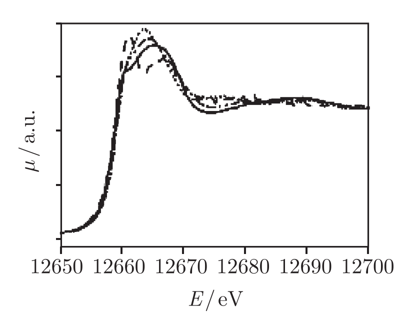


图 9.43 MetH(2-649) 和 MetE 分别在提供过量的 L 硒代高半胱氨酸和 L 高半胱氨酸环境下的 Zn 的 K 边 XANES 图谱

从图 9.44 可看出：自由硒代高半胱氨酸图谱与底物中的 Se 近边谱峰位置不同, 形状也有差异, 显示酶中不同的硒环境; 且酶连底物相对自有底物都有一个大约 0.7eV 的能量蓝移, 表明酶连之后硒元素有效电荷的减少, 可能与 Zn 有关.



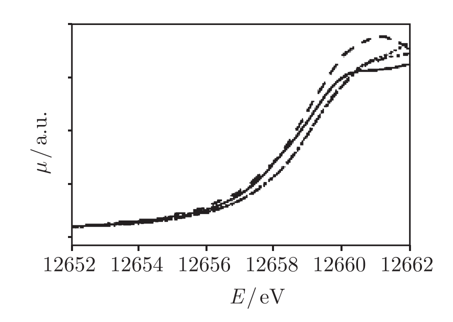


图 9.44 自由 Se 元素吸收谱和作为连接酶的底物的吸收谱比较

9.5 XAFS 新技术

9.5.1 原位 XAFS

1. NiB 的退火晶化过程

图 9.45 为在不同温度下测量的 NiB 非晶合金的 Ni 的 K 边系列 XANES 谱[65], 原位测量的温度范围为 293~673K, 其中图 9.45(a) 和 (b) 分别为在 273K 和 313K 下制备的 NiB 合金, 从图中可以看出, 在低于 523K 下测量的 XANES 谱的白线峰位于 8348eV 处, 在边后区域存在两个较弱的峰, 分别位于 8382eV 和 8417eV 左右, 这与纯 Ni 的 fcc 结构不同. 与在 273K 下制备的 NiB 合金相比, 在 313K 下制备的 NiB 合金的白线峰幅度更强, 且 8382eV 和 8417eV 处的峰往高能方向分别移动了 2eV 和 3eV, 这表明二者由于制备温度的不同导致 Ni 原子的局域结构有差异.

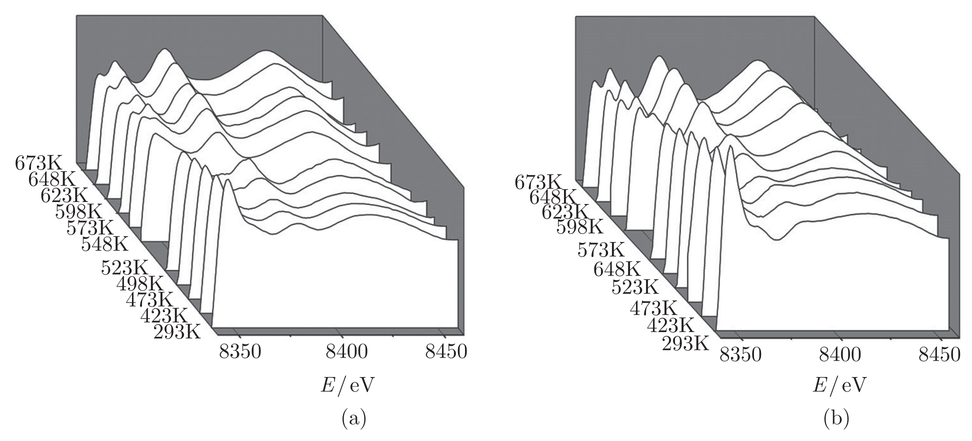


图 9.45 在不同温度下测量的非晶 NiB 合金的 Ni 的 K 边 XANES 曲线

(a) 在 273K 下制备; (b) 在 313K 下制备

2. Ge 的熔化机理

图 9.46 显示了 XAFS 研究液态 Ge 在不同温度 (950K, 1050K, 1230K, 1610K) 下获得的 $g(r)$ 函数[5]. 当温度从过冷液体的 950K 升高到略高于熔点 T_m 和达到最高温度 1610K 时, $g(r)$ 的最大值随之从 2.30 降低到约 2.00 和 1.83. 与此同时, 峰形向两侧展宽, 并且吸收边的位置向低 r 方向移动, 但 $g(r)$ 函数最大值的位置 ((2.62±0.02)Å) 与温度无关. 这些结果与从头计算的 MD 结果[66]、中子衍射数据[67] 以及能量色散 XRD[68] 结果都非常吻合.

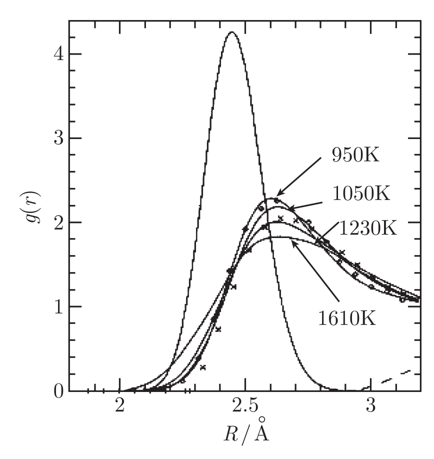


图 9.46 液态 Ge(950K, 1050K, 1230K 和 1610K) 的 $g(r)$ 函数比较

3. 锂电池充放电过程

Yoon 等利用原位 XAFS 技术测量了锂电池缓慢充放电的准平衡态过程 (图 9.47) 中一系列 Ni 和 Mn 的 K 边 XAFS 谱[69].

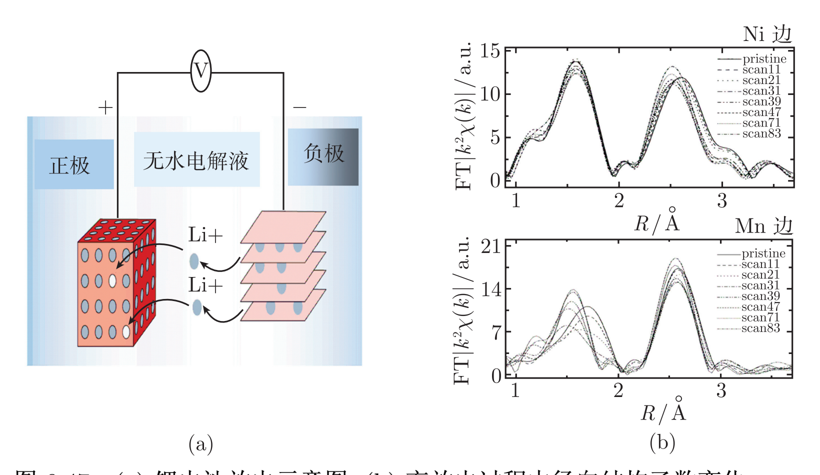


图 9.47 (a) 锂电池放电示意图; (b) 充放电过程中径向结构函数变化

图 9.47(b) 为充放电过程中选取一系列时间点测量的 Ni 和 Mn 的 K 边 EXAFS 振荡函数 $k^3\chi(k)$ 经快速傅里叶变换获得的径向结构函数图. 结构参数拟合结果表明, 在充放电过程中, 低电压时的电荷补偿主要是由 Mn 离子由二价向四价转换提供, 较高电压 (4V) 时的电荷补偿主要是由 Ni 离子由二价向三价再向四价转换提供.

9.5.2 时间分辨 XAFS

近年发展起来的时间分辨 XAFS 技术, 能够在毫秒至飞秒量级的时间尺度上原位实时地观察物质的瞬态原子结构和电子结构的变化[70]. 实现毫秒量级时间分辨 XAFS 测量主要有两种方法：一种是快速 XAFS(Q-XAFS), 采用单色器以恒定速率快速转动, 进行能量连续扫描记录 XAFS 谱; 另一种是能量色散 XAFS (ED-XAFS), 采用能量色散的光束线和 CCD 位敏探测器, 一次性采集透射 XAFS 信号. 采用短脉冲飞秒激光 (100 fs) 与在 Wiggler 中的电子束团 (30ps) 并行传播产生同步辐射飞秒 X 射线源, 可以获得高达 300fs 的同步辐射脉冲 X 射线[71], 可以实现同步辐射 pump-probe 技术, 用于检测反应过程中某些寿命极短的中间过渡态的原子结构和电子结构, 如利用飞秒时间分辨的 XAFS 研究光致 VO_2 绝缘–金属相变过程中电子结构的重排[72].

1. 纳米晶的生长机理

图 9.48(a) 为在升温过程中测量的一系列 Ni 的 K 边 XANES 谱[73], 图 9.48(b) 为在 673K 选取一系列时间点测量的 Ni 的 K 边 XANES 谱线, 图 9.48(c) 为 EXAFS 振荡曲线经过快速傅里叶变换获得的径向结构函数图. 如图 9.48(b) 所示, 5min 后在 8.35keV 和 8.40keV 之间出现一个振荡峰, 说明 Ni 的局域环境有所变化. 从图 9.48(c) 的径向结构函数图能够更加明显地看出, Ni—O 键的强度随着退火时间的增加而不断增强. 说明 Ni 原子不断与氧原子结合, 纳米晶在不断长大, 由非晶相到晶相的转变, 但是与尺寸为 3nm 的晶粒的径向结构函数比较后, 认为此时的晶相颗粒还很小.

图 9.48(d)~(g) 是对纳米晶生长过程的一系列理论计算曲线, 其中模拟 Ni 周围两个氧原子配位的 XAFS 计算谱与在 673K 一分钟的谱线非常相近, 说明这个时候样品仍处在非晶态, 其后, 晶态 NiO 的贡献增加. 计算到第二个壳层和第三个壳层的模拟结果与 673K 中期的实验谱线很接近, 反映了纳米晶不断长大的过程.

2. 光化学反应机理

Ni 二价离子在 NiTPP 中具有单重自旋态, 而在 $NiTPPL_2$ 中具有三重自旋态. $NiTPPL_2$ 被脉冲激光激发, 由三重态基态 T_0 跃迁到激发态 T^*, 这个态会衰变为单重激发态 S^*, 随后与两个配合基 L 解离得到平面四方形几何结构 S_0

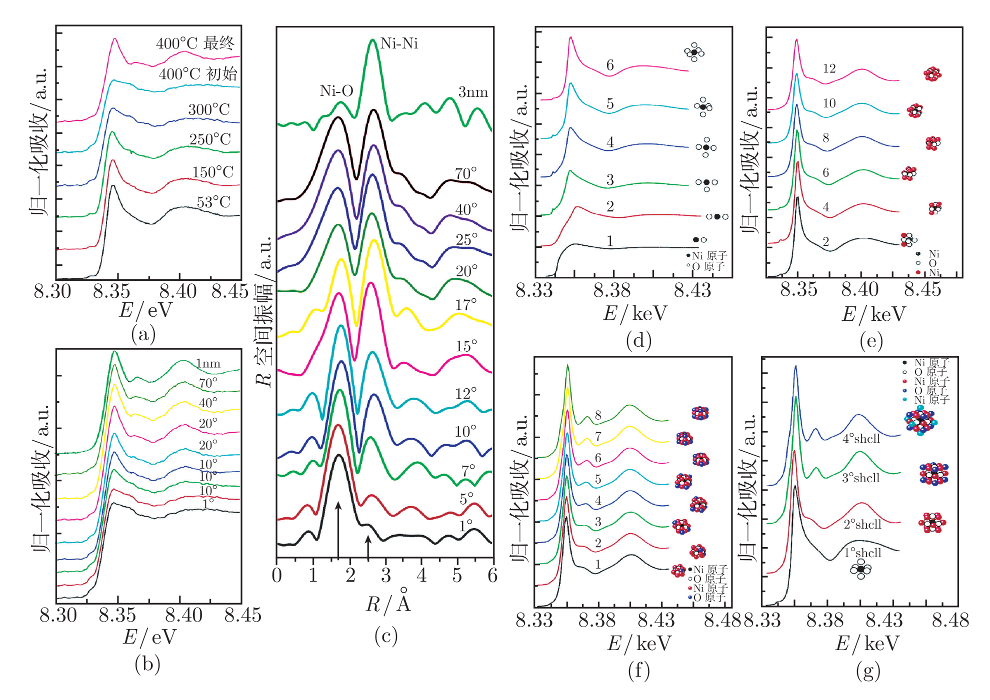


图 9.48　纳米晶生长时间分辨 XANES 谱 (a)~(b)、径向结构函数图 (c) 及拟合理论计算曲线 (d)~(g)

(图 9.49(a)、(b)). 如果溶液的配位较强, 则 S_0 不稳定, 会与两个哌啶配位基再结合回到 T_0 态. 由 S_0 返回 T_0 态的可能途径有两条, 一是直接与两个 L 基配位, 另一条是存在一个 L 基配位的金字塔结构中间态. 图 9.49(c) 中的三条曲线分别为 NiTPP 基态 (空心点), $NiTPPL_2$ 基态 (星状点) 和受激发后 14 ns(方形点) 的 Ni 的 K 边 EXAFS 振荡函数 $k^3\chi(k)$ 经过快速傅里叶变换获得的径向结构函数图[74]. 在 R 空间的结构参数拟合结果表明, 两个配位峰的位置 (2.10±0.02)Å和 (1.92±0.02)Å分别对应于 $NiTPPL_2$ 和 NiTPP 络合物, 峰的强度比例为 3.2:1. 这与分析近边谱中的 1s-4p 跃迁获得的 $NiTPPL_2$ 和 NiTPP 的比例为 7:3 是符合的. 如果存在一定量的 NiTPPL 中间态, 那么最近邻距离不会与 $NiTPPL_2$ 和 NiTPP 的近邻结构距离那么相近, 同时 $NITPPL_2$ 激发后的 1s-3d 边前峰应该变强, 但在谱线上并没有观察到, 因此, NiPTT 是主要中间产物.

3. 催化反应机理

1) 过渡金属氧化物还原反应过程的研究

对于 CuO 的还原过程一直存在两种猜测：一种是不均匀还原, 即 Cu 在表面或体相聚集, 还原发生在 Cu 与 CuO 的交界面上; 另一种是均匀还原, 即 CuO 经

过一系列氧化物中间态变为 Cu. 图 9.50(a) 是在利用 H_2 还原 CuO 的温升过程中, 在不同还原时间测量的 EXAFS 振荡函数 $k^2\chi(k)$ 曲线[75], 图 9.50(b) 是 $k^2\chi(k)$ 函数经过快速傅里叶变换获得的径向结构函数图, 图中空心点表示初态, 实心点表示末态. 在 Cu-O 配位峰的幅度逐渐减小的同时, Cu-Cu 配位峰的幅度逐渐增强, 表明这是一个还原反应. 结构参数拟合结果表明, 在 CuO 的还原过程中只有两个相, 没有中间产物. 因而可以认为 CuO 在 H_2 中的还原过程是不均匀还原过程.

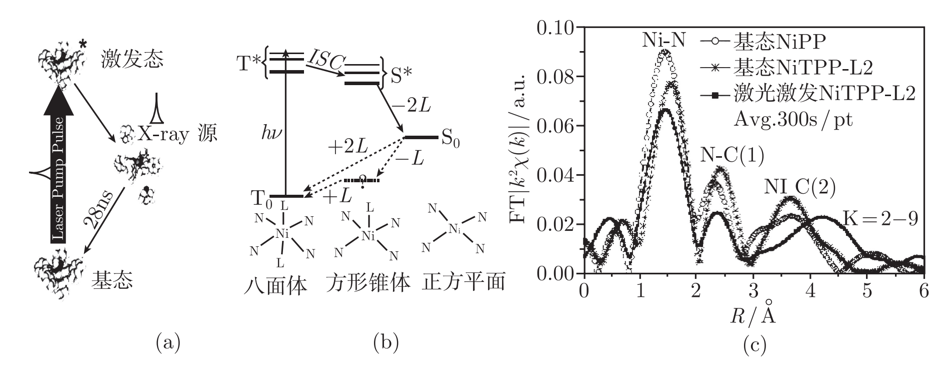


图 9.49 $NiTPPL_2$ 光激发变化示意图 (a)、(b), 初态、末态和中间过程的径向结构函数图 (c)

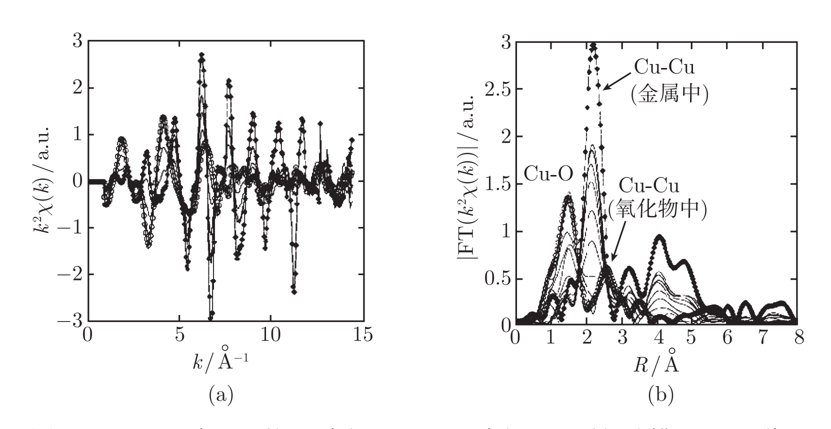


图 9.50 CuO 中 Cu 的 K 空间 (a) 和 R 空间 (b) 时间分辨 XAFS 谱

2) $[Ru_6C]/MgO$ 催化剂在反应过程中的结构研究

Ru 是醛化反应的主要催化剂, 其分散在氧化物表面的性质值得研究. 图 9.51(a) 是 $[Ru_6C]/MgO$ 在 523K 充 CO/H_2 环境的羰基化过程中[76], 一系列不同时间点的 Ru 的 K 边 EXAFS 振荡函数 $k^3\chi(k)$ 经过快速傅里叶变换获得的径向结构函数图, 图 9.51(b) 是在 573K 真空环境下获得的 $[Ru_6C(CO)_{11}]/MgO$ 脱羰基过程中, 一系列不同时间点的 Ru 的 K 边 EXAFS 振荡函数 $k^3\chi(k)$ 经过快速傅里叶变换获得的径向结构函数图.

在 R 空间的结构参数拟合结果表明, 在羰基化和脱羰基过程中都出现了 $[Ru_6C(CO)_6]$中间态, 但是两个中间态的 Ru-Ru 配位键长有差异. 在羰基化过程中先是 6 个 CO 与 $[Ru_6C]$ 形成配位 (图 9.51(c)), 然后, Ru-Ru 键长从 2.65Å变为 2.69Å, 最后另外 5 个 CO 连接到 $[Ru_6C(CO)_6]$ 上, Ru-Ru 键长继续膨胀为 2.71Å. 在脱羰基过程中, $[Ru_6C(CO)_{11}]$ 变为 $[Ru_6C(CO)_6]$, 同时 Ru-Ru 键长从 2.71Å收缩为 2.69Å. 接着羰基完全脱去, 键长仍然保持在 2.69Å. 最后, Ru-Ru 键长收缩为 2.65Å.

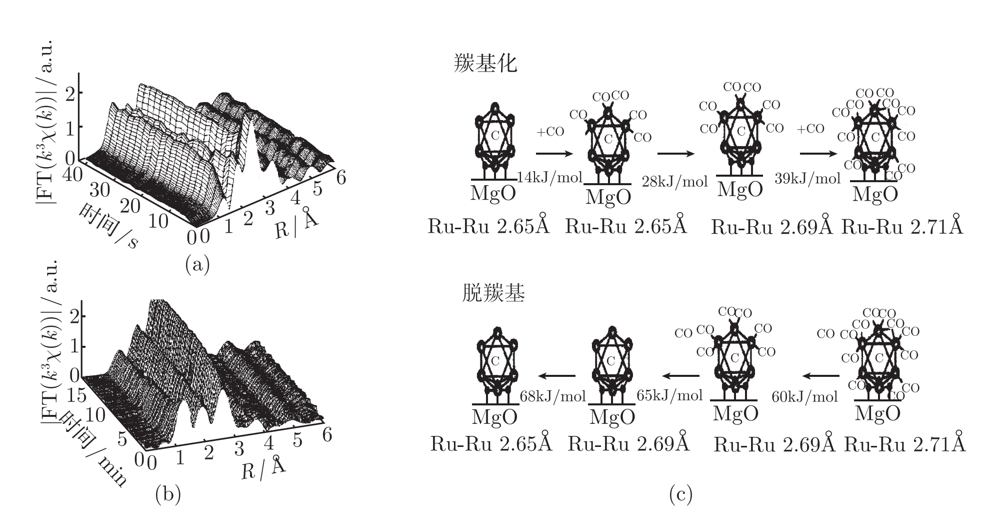


图 9.51　羰基化 (a) 和脱羰基 (b) 反应的 Ru 的 K 边时间分辨 XAFS 谱经过傅里叶变换获得的径向结构函数曲线羰基化和脱羰基反应示意图 (c)

9.5.3　微区 XAFS

目前, 实现同步辐射的微聚焦方式主要有两种：Kirkpatrick-Baez (K-B) 镜和波带片. K-B 镜微聚焦装置由两块聚焦镜组成, 第一块镜子用于垂直方向光束的聚焦, 第二块镜子用于水平方向光束的聚焦, 可获得约 1μm 的聚焦光斑. 利用 X 射线透射的衍射原理, 以金属为材料的波带片能实现硬 X 射线的聚焦, 比 K-B 镜的聚焦能力强, 可获得 10~30nm 的聚焦光斑. 另外, 使用毛细管技术, 可获得 20μm 左右的聚焦光斑.

1. (Ga, Mn)N 稀磁半导体的研究

Martínez-Criado 和 Somogyi 使用微米量级的同步辐射微束 XAFS 技术获取了 Mn 掺杂 GaN 稀磁半导体样品中的 Mn 元素分布图[77]. 该技术能够有效地定量描绘混合价态的样品, 并且具有高空间分辨率、元素选择性和化学态鉴别等优点. 图 9.52(a) 为在不同激发能作用下 Mn 的 K_α 边微束 X 射线荧光 (XRF) 图, 从图

上可以明显地看到, 在低 Mn 浓度 (0.05%) 的样品中, 对于所有的激发能量, Mn 元素的分布都是均匀的. 相反地, 在高 Mn 浓度 (11%) 的样品中, Mn 元素的分布与激发能量有关. 这表明在低 Mn 浓度的 GaN 样品中, 只有 Mn^{2+} 和 Mn^{3+}, 没有金属 Mn. 而在高掺杂 Mn 的 GaN 样品中, 除了 Mn^{2+} 离子外还出现了少量的 Mn^{0}, 如图 9.52(b), 意味着金属 Mn 发生了表面偏析.

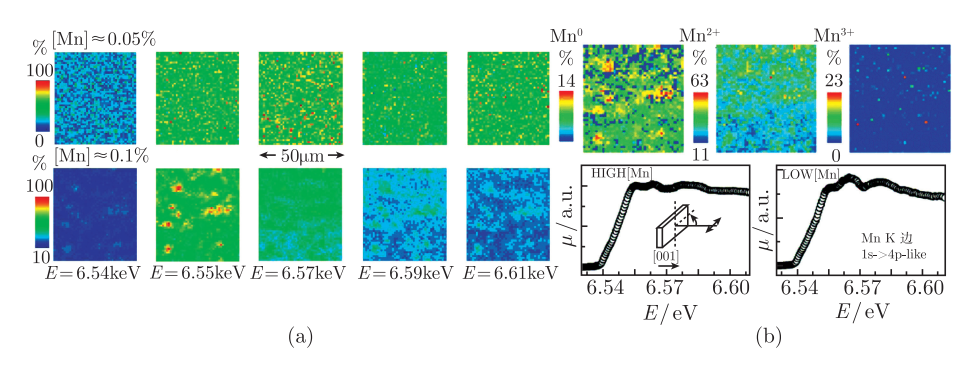


图 9.52 不同激发能下 Mn 的 K_α 边 XRF 图 (a); 高 Mn 掺杂 GaN 样品区 Mn 氧化态分布图以及不同 Mn 浓度区 Mn 的 K 边 μ-XANES 曲线 (b)

2. 低维体系的研究

与块状材料相比, 二维体系 (如超薄外延膜和超晶格点阵) 拥有截然不同的磁特性. 在磁学研究中, 探索静态低维材料的结构是一个极具挑战性的目标. 当物理系统的维数降低, 波动变得相对重要, 磁有序趋于减弱. Gambardella 等利用 X 射线磁性圆二色 (XMCD) 测量了 Pt 台阶型衬底上 Co 原子链、Co 原子单层和 Co 薄膜的 Co L 边 XAFS 谱. 图 9.53(a) 为修饰 Pt “台阶” 的 Co 单原子链, 图 9.53 (b) 为 Pt (997) 衬底上 Co 原子链 (A)、一个 Co 原子单层 (B) 和 Co 薄膜 (C) 的 XMCD

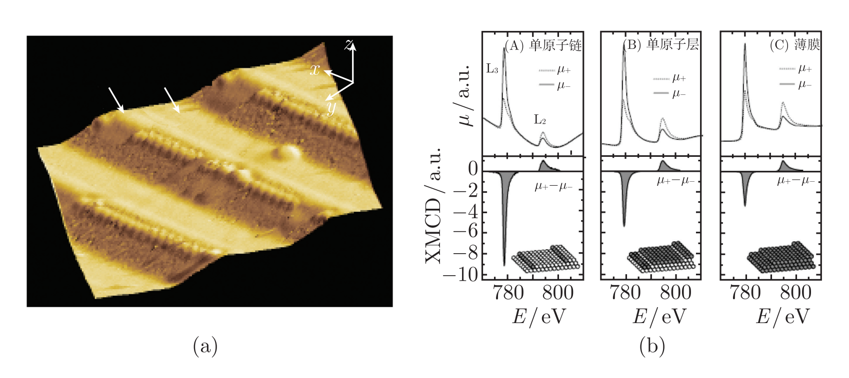


图 9.53 修饰 Pt “台阶” 的 Co 原子链 (a) 及 Pt (997) 衬底上 Co 原子链 (A)Co 原子单层 (B) 和 Co 薄膜 (C) 的 XMCD 曲线 (b)

曲线, 外加 7T 的磁场, 测量温度为 10K[78]. 发现 Co 原子链的 I^+ 和 I^- 曲线有很大的差别, 表明 Co 原子的磁矩趋于直线排列, 导致单原子链有较强的二色性.

3. 生物代谢产物的研究

在生物膜形成过程中, 原核细胞附着在生物膜的表面将影响其新陈代谢、抵抗力和生存能力. 如通过 "交流" 铁或锰的氧化物, 促进衬底的新陈代谢. 其产物 (如铬氧化物) 一般是不溶的, 并且与吸附的细菌息息相关. Kemner 和 Kelly 利用微区荧光和微区 XAFS 技术定量地研究了生物膜吸附原核细胞后的元素组成、代谢反应物和原核细胞代谢产物的分布. 图 9.54 (a) 为 Ca 和 (b)Cr 的 XRF 图, 图 9.54 (c) 为 (b) 中 Cr 的 K 边 XANES 曲线, 用于确定 Cr 的氧化态[79]. 结果表明 Cr(III) 与 Cr 磷酰基功能团并存.

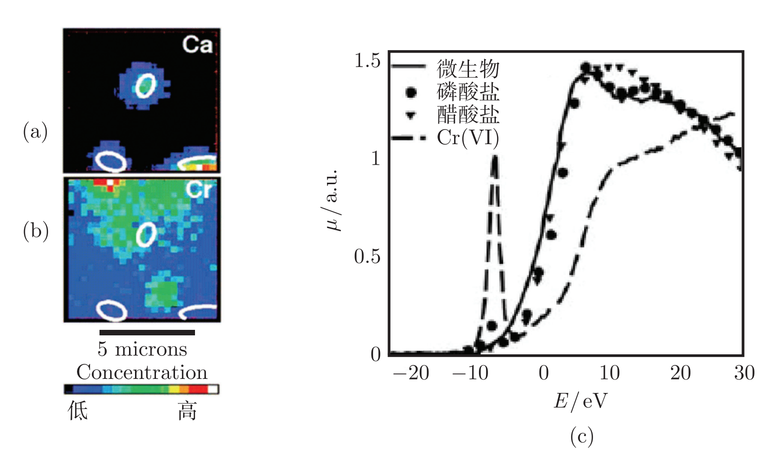


图 9.54 (a) Ca 和 (b) Cr 的 XRF 图; (c) Cr 的 K 边 XANES 谱

9.6 展 望

XAFS 已发展成为一项成熟的技术, 在其他常规结构分析手段难以提供有意义的结构信息的情况下, XAFS 仍能给出如催化剂、非晶材料、液态物质、生物样品等大无序体系的结构参数, 已经被广泛地应用于物理、化学、材料、生物和环境科学, 并解决了许多重要科学问题. 随着近年来在理论、实验技术和数据分析方面的重大发展, 新一代同步辐射光源的建立以及更多的新型 XAFS 实验站的开放, 这一技术必将扩展到更为广阔的领域, 并在科学研究中发挥越来越重要的作用.

致谢

本章科研工作得到国家自然科学基金项目 (批准号: 10635060、10725522)、中国

科学院知识创新项目提供资助. 感谢合肥国家同步辐射实验室 (NSRL) 和北京同步辐射装置 (BSRF) 提供用光时间. 在撰写过程中, 得到 NSRL-XAFS 组的贺博和谢治老师以及姚涛、何劲夫、张洪、姜清华、潘子甲、李欣宇、钟文杰、韦正等研究生的大力协助, 在此表示感谢.

韦世强 孙治湖 李媛媛 吴自玉 潘志云 闫文盛 谢亚宁 胡天斗

参 考 文 献

[1] Koningsberger D C, Prins R. X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SESAFS, and XANES. New York: John Wily, 1988.

[2] Schwinger. On the classical radiation of accelerated electrons. J Phys Rev, 1949, (75): 1912–1925.

[3] Oyanagi H, Sakamoto K, Shioda R, et al. Ge overlayers on Si (001) studied by surface-extended X-ray-absorption fine structure. Phys Rev B, 1995, (52): 5824–5829.

[4] Schutz G, Wagner W, Wilhelm W, et al. Absorption of circularly polarized X-rays in iron. Phys Rev Lett, 1987, (58): 737–740.

[5] Filipponi A, Dicicco A. Short-range order incrystalline, amorphous, liquid, and super-cooled germanium probed by X-ray-absorption spectroscopy. Phys Rev B, 1995, (51): 12322–12336.

[6] Dent A J. Development of time-resolved XAFS instrumentation for quick EXAFS and energy-dispersive EXAFS measurements on catalyst systems. Topics in Catalysis, 2002, (18): 27–35.

[7] Fricke H. The k-characteristic absorption frequencies for the chemical elements magnesium to chromium. Phys Rev, 1920, (16): 202–215.

[8] Hertz G. Absorptions frequenzen der L-Serie. Z Phys, 1920, (3): 19–25.

[9] Kronig R de L. The theory of fine structure in the X-ray absorption spectra. Z Phys, 1931, (70): 317–323.

[10] Kronig R de L. Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren. Z Phys, 1932, (75): 191–210.

[11] Sayers D E, Stern E A, Lytle F W. New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended X-ray-absorption fine structure. Phys Rev Lett, 1971, (27): 1204–1207.

[12] Lee P A, Pendry J P. Theory of the extended X-ray absorption fine structure. Phys Rev B, 1975, (11): 2795–2811.

[13] Rehr J J, Albers R C. Scattering-matrix formulation of curved-wave multiple-scattering theory: Application to X-ray-absorption fine structure. Phys Rev B, 1990, (41): 8139–8149.

[14] Rehr J J, Albers R C. Theoretical approaches to X-ray absorption fine structure. Rev Mod Phys, 2000, (72): 621–654.

[15] Lee P. A, Beni G. New method for the calculation of atomic phase shifts: application to extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) in molecules and crystals. Phys Rev B, 1977, (15): 2862–2883.

[16] Lee P A, Citrin P H, Eisenberger P, et al. Extended X-ray absorption fine structure: Its strengths and limitations as a structural tool. Rev Mod Phys, 1981, (53): 769–806.

[17] Müller J E, Jepsen O, Andresen O K, et al. Systematic structure in the K-edge photoabsorption spectra of the 4d transition metals: theory. Phys Rev Lett, 1978, (40): 720–722.

[18] Natoli C R, Misemer D K, Doniach S. First-principles calculation of X-ray absorption-edge structure in molecular clusters. Phys Rev A, 1980, (22): 1104–1108.

[19] Norman D, Stöhr J, J aeger R, et al. Determination of local atomic arrangements at surfaces from near-edge X-ray-absorption fine-structure studies: O on Ni (100). Phys Rev Lett, 1983, (51): 2052–2055.

[20] Materlik G, Möller J E, Wilkins J W. L-edge absorption spectra of the rare earths: Assessment of the single-particle picture. Phys Rev Lett, 1983, (50): 267–270.

[21] Müller J E, Jepsen O, Wilkins J W. X-ray absorption spectra: K-edges of 3d transition metals, L-edges of 3d and 4d metals, and M-edges of palladium. Solid State Commun, 1982, (42): 365–368.

[22] Beni G, Platzman P M. Temperature and polarization dependence of extended X-ray absorption fine-structure spectra. Phys Rev B, 1976, (14): 1514–1518.

[23] Poiarkova A V, Rehr J J. Multiple-scattering X-ray-absorption fine-structure Debye-Waller factor calculations. Phys Rev B, 1999, (59): 948–957.

[24] Filipponi A. EXAFS for liquids. J. Phys: Condens. Matter, 2001, 13 (7): R23–R60.

[25] Natoli C R, Benfatto M, Doniach S. Use of general potentials in multiple-scattering theory. Phys Rev A, 1986, (34): 4682–4694.

[26] Rehr J J, Albers R C, Natoli C R, et al. New high-energy approximation for X-ray-absorption near-edge structure. Phys Rev B, 1986, (34): 4350–4353.

[27] Natoli C R, Benfatto M, Brouder C, et al. Multichannel multiple-scattering theory with general potentials. Phys Rev B, 1990, (42): 1944–1968.

[28] Ankudinov A L, Rehr J J. Calculation of X-ray magnetic circular dichroism in Gd. Phys Rev B, 1995, (52): 10214–10220.

[29] Brouder C, Alouani M, Bennemann K H. Multiple-scattering theory of X-ray magnetic circular dichroism: Implementation and result s for the iron K-edge. Phys Rev B, 1996, (54): 7334–7349.

[30] Ebert H. Magneto-optical effects in transition metal systems. Rep Prog Phys, 1996, (59): 1665–1735.

[31] Ankudinov A L, Rehr J J. Relativistic calculations of spin-dependent X-ray-absorption spectra. Phys Rev B, 1997, (56): R1712–R1716.

[32] Tyson T A, Hodgson K O, Natoli C R, et al. General multiple-scattering scheme for the computation and interpretation of X-ray-absorption fine structure in atomic clusters with applications to SF_6, $GeCl_4$, and Br_2 molecules. Phys Rev B, 1992, (46): 5997–6019.

[33] Ankudinov A L, Ravel B, Rehr J J, et al. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of X-ray-absorption near-edge structure. Phys Rev B, 1998, (58): 7565–7576.

[34] http://leonardo. phys. washington. edu/ feff.

[35] Stern E A. Theory of the extended X-ray-absorption fine structure. Phys Rev B, 1974, (10): 3027–3037.

[36] Kincaid B, Eisenberger P. Synchrotron radiation studies of the K-Edge photoabsorption spectra of Kr, Br_2, and GeCl4: A comparison of theory and experiment. Phys Rev Lett, 1975, (34): 1361–1364.

[37] Jaklevic J, Kirby T A, Klein M P, et al. Fluorescence detection of EXAFS : Sensitivity enhancement for dilute species and thin films. Solid State Commun., 1977, (23): 679–682.

[38] Mat sushita T, Phizackerley P. A fast X-ray absorption spectrometer for use with synchrotron radiation. Jpn J Appl Phys, 1981, (20): 2223–2228.

[39] Stohr J, J aeger R. Absorption-edge resonances, core-hole screening, and orientation of chemisorbed molecules: CO, NO, and N2 on Ni (100). Phys Rev B, 1982, (26): 4111–4131.

[40] Brown M, Peierls R E, Stern E A. White lines in X-ray absorption. Phys Rev B, 1977, (15): 738–744.

[41] Sun Z H, Wei S Q. Short-range order strcutures of self-assembled Ge quantum dots probed by multiple-scattering extended X-ray absorption fine stucture. Phys. Rev. B, 2005, (71): 245334.

[42] Zhong W J, He B, Wei S Q, et al. USTCXAFS 2.0 software packages. J of University of Science and Technology of China, 2001, (31): 328–333.

[43] Stern E A, Kim K. Thickness effect on the extended-x-ray-absorption-fine-structure amplitude. Phys Rev B, 1981, (23): 3781.

[44] Zhang P, Sham T K. X-ray studies of the structure and electronic behavior of alkanethiolate-capped gold nanoparticles: the interplay of size and surface effects. Phys Rev Lett, 2003, (90): 245502.

[45] Ikemoto H, Miyanaga T. Extended X-ray absorption fine structure study of local structure and atomic correlations of tellurium nanoparticles. Phys Rev Lett, 2007, (99): 165503.

[46] Hemraj-Benny T, et al. Near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy as a tool for investigating nanomaterials. Small, 2006, (1): 26–35.

[47] Nikitin A, Ogasawara H, Mann D, et al. Hydrogenation of single-walled carbon nanotubes. Phys Rev Lett, 2005, (95): 225507.

[48] Oyanagi H, Sakamoto K, Shioda R, et al. Ge overlayers on Si (001) studied by surface-extended X-ray-absorption fine structure. Phys Rev B, 1995, (52): 5824–5829.

[49] Wei S Q, Oyanagi H, Sakamoto K, et al. Local structure of $(Ge_4\ Si_4)_5$ monolayer strained-layer superlattice probed by fluorescence X-ray absorption fine structure. Phys. Phys Rev B, 2000, (62): 1883–1888.

[50] Hahlin A, Andersson C, Dunn J H, et al. Structure and magnetism of ultrathin epitaxial Fe on Ag(100). Phys Rev B, 2006, (73): 134423.

[51] Wei S Q, Yan W S, Sun Z H. Direct determination of Mn occupations in $Ga_{1-x}Mn_xN$ dilute magnetic semiconductors by X-ray absorption near-edge strcuture spectroscopy. Appl Phys Lett, 2006, (89): 121901.

[52] Liu Q H, Sun Z H, Yan W S, et al. Anomalous magnetic behavior of Mn-Mn dimers in the dilute magnetic semiconductor (Ga,Mn)N. Phys Rev B, 2007, (76): 245210.

[53] Park J H, Kim M G. Co-metal clustering as the origin of ferromagnetism in Co-doped ZnO thin films. Appl Phys Lett, 2004, (84): 1338–1340.

[54] Sun Z H, et al. Evidence of substitutional Co ion clusters in $Zn_{1-x}Co_xO$ dilute magnetic semiconductors. Phys Rev B, 2008, (77): 245208.

[55] Yan W S, et al. Zn vacancy induced room-temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnO. Appl Phys Lett, 2007, (91): 062113.

[56] Yan W S, et al. Structures and magnetic properties of (Mn,N)-codoped ZnO thin films. Appl Phys Lett, 2007, (90): 242509.

[57] Bianconi A, Saini N L, Lanzara A. Determination of the local lattice distorions in the CuO_2 plane of $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$. Phys Rev Lett, 1996, (76): 3412–3415.

[58] Oyanagi H, Tsukada A, Naito M. Local structure of superconducting $(La,Sr)_2CuO_4$ under strain: Microscopic mechanism of strain-induced T-c variation. Phys Rev B, 2007, (75): 024511.

[59] Bridges F, Booth C H, Kwei G H, et al. Temperature dependent changes of the Mn 3d and 4p bands near Tc in colossal magnetoresistance systems: XANES study of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. Phys Rev B, 2000, (61): R9237–R9240.

[60] Izumi Y, Chihara T, Yamazaki H, et al. CO-breathing structure change and catalysis for oxygenate synthesis from CO/H-2 on supported $[Ru_6C]$ clusters-structural and chemical controls by interstitial carbide carbon. Journal of Physical Chemistry, 1994, (98): 594–602.

[61] Chin Y H, King D L, Roh H S. Structure and reactivityinvestigations on supported bimetallic Au-Ni catalysts used for hydrocarbon steam reforming. Journal of Catalysis,

2006, (244): 153–162.

[62] Park N G, Kang M G. Morphological and Photoelectrochemical Characterization of Core-Shell Nanoparticle Films for Dye-Sensitized Solar Cells: Zn-O Type Shell on SnO_2 and TiO_2 Cores. Langmuir, 2004, (20): 4246–4253.

[63] Della Longa S, Arcovito A, Benfatto M. Redox-Induced Structural Dynamics of Fe-Heme Ligand in Myoglobin by X-Ray Absorption Spectroscopy. Biophysical Journal, 2003, (85): 549–558.

[64] Peariso K, Zhou Z H S. Characterization of the Zinc Sites in Cobalamin-Independent and Cobalamin-Dependent Methionine Synthase Using Zinc and Selenium X-ray Absorption Spectroscopy. Biochemistry, 2001, (40): 987–993.

[65] Wei Z, Li Z R, Jiang Z, et al. *In-situ* XAFS study on structures and devitrifications of Ni-B nano-amorphous alloys. Journal of Alloys and Compounds, 2008, (460): 553–558.

[66] Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. Phys Rev B, 1994, (49): 14251–14269.

[67] Salmon P S, A neut ron diff raction study on the structure of liquid germanium. J Phys F, 1998, (18): 2345–2352.

[68] Petkov V, Takeda S, Waseda Y. Structural study of molten germanium by energy-dispersive X-ray diffraction. Journal of NonCrystalline Solids, 1994, (168): 97–105.

[69] Yoon W S, Grey C P, Balasubramanian M. In situ X-ray absorption spectroscopic study on $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ cathode material during electrochemical cycling. Chemistry of Materials, 2003, (15): 3161–3169.

[70] Johnson S L, Heimann P A. Bonding in liquid carbon studied by time-resolved X-ray absorption spectroscopy. Phys Rev Lett, 2005, (94): 057407.

[71] Schoenlein R W, Chattopadhyay S, Chong H H W, et al. Generation of femtosecond pulses of synchrotron radition. Science, 2000, (287): 2237.

[72] Cavalleri A, Rini M, Chong H H W, et al. Band-selective measurements of electron dynamics in VO_2 using femtosecond near-edge X-ray absorption. Phys Rev Lett, 2005, (95): 067405.

[73] Cristiano T M, Wladimir H F, Jos é M S. Direct observation of the formation of nanoparticles by in situ time-resolved X-ray absorption spectroscopy. Chem Mater, 2007, (19): 1024–1027.

[74] Chen L X, Jager W J H, Jennings G, et al. Capturing a photoexcited molecular structure through time-domain X-ray absorption fine structure. Science, 2001, (292): 262–264.

[75] Kim J Y, Rodriguez J A. Reduction of CuO and Cu_2O with H_2: H embedding and kinetic effects in the formation of suboxides. Journal of the American Chemical Society, 2003, (125): 10684–10692.

[76] Iwasawa Y. In situ characterization of supported metal catalysts and model surfaces by time-resolved and three-dimensional XAFS techniques. Journal of Catalysis, 2003, (216): 165–177.

[77] Martinez-Criado G, Somogyi A. Micro-X-ray absorption near-edge structure imaging for detecting metallic Mn in GaN. Appl Phys Lett, 2005, (87): 061913.

[78] Gambardella P, Dallmeyer A, Maiti K, Ferromagnetism in one-dimensional monatomic metal chains. Nature, 2002, (416): 301.

[79] Kemner K M, Kelly S D. Elemental and redox analysis of single bacterial cells by X-ray microbeam analysis. Science, 2004, (306): 686.

第 10 章　同步辐射 X 射线荧光分析

自 1895 年 Rnötgen 发现 X 射线以来, X 射线技术为人类的进步作出了巨大的贡献. 1896 年, Geoges 发现了 X 射线荧光. 1913 年, Moseley 用其著名的定律[1], 将原子受激发后退激发过程中发出的荧光 X 射线波长与原子序数联系了起来, 奠定了 X 射线荧光分析 (X-ray fluorescence, XRF) 的基础. 近年来, 先进同步辐射光源及 X 射线光学技术的进步极大地推动了 XRF 相关方法的发展, 提升了 XRF 方法的能力, 拓展了 XRF 的应用领域. 本章从同步辐射 XRF 的原理出发, 依据同步辐射 XRF 在不同分析领域的特点, 简要叙述了同步辐射 XRF 的几种常见的方法及其应用, 包括了用于微区及微量元素分析的常规同步辐射 XRF, 用于表面及薄膜分析的同步辐射全反射 X 射线荧光 (synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence, SR-TXRF), 以及用于三维无损分析的同步辐射 X 射线荧光扫描和成像方法 (如 X 射线荧光 CT、X 射线荧光全场成像、共聚焦 X 射线荧光和掠出射 X 射线荧光等), 展示了同步辐射 XRF 丰富而强大的分析能力及其在物质领域成分与结构分析的独特之处.

10.1　同步辐射 X 射线荧光分析原理

10.1.1　同步辐射 X 射线荧光分析发展简述

同步辐射 X 射线荧光分析(synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis, SR-XRF) 是基于使用同步辐射 X 射线源来作激发光源的 X 荧光光谱分析技术. 同步辐射光源是带电粒子在加速器储存环中以接近光速运动, 沿轨道切线方向发射出来的辐射. X 射线荧光光谱分析已经发展成为一种完善的多元素同时分析技术, 并且在许多领域得到实际应用, 特别是需要无损、原位、微区或痕量分析领域. 随着近十几年的相关技术、分析软件和定量分析方法的发展和进步, 对 X 射线荧光光谱分析产生了很大的促进, 如采用新的 X 射线光学元件以及新型探测器, 特别是使用同步辐射作为激发光源, 使 X 射线荧光分析拓展到低原子序数元素、微米尺度的两维和三维的元素分布. 同步辐射提供的激发 X 射线光源通量高并且能谱连续可调, 可以进行元素的种态分析, 得到元素的化学价态和近邻配位结构信息. 因而同步辐射 X 射线荧光分析近年来取得了巨大的发展, 同时也在生物医学、环境资源、材料科学以及其他众多领域获得越来越多的重要应用.

10.1.2 国内外 SR-XRF 装置简要进展

20 世纪 80 年代, 随着同步辐射光源的出现, 陆续有专用的同步辐射 X 射线荧光分析线站建立. 到 21 世纪初, 国际上同步辐射光源已有相当多的与 X 射线荧光分析相关的线站建立, 并开展了各种重要应用的研究工作. 早期比较典型的线站有美国的 BNL 的 X26 线站、日本 PF 的 BL4A 线站、德国汉堡的 BL-L 线站等. 随着第三代同步辐射光源的建立, 特别是美国的 APS、欧洲的 ESRF 和日本的 Spring-8, 出现了当代最先进的微束 X 射线荧光分析线站. 尤其最近几年, 聚焦技术获得了巨大的突破, 目前已跨入 30nm 的 "纳米束"XRF 分析领域[2,3], 高探测灵敏的同步辐射纳米探针可以对一个单细胞内元素进行纳米尺度的分布分析 [4~7], 甚至不用细胞分离或其他准备就可以直接进行单个细胞元素化学态的纳米分辨分析[8]. X 射线荧光与相关技术的结合产生出了丰富多彩的无损三维元素分析解决方案, 如 X 射线荧光断层扫描成像[9~12]、共聚焦 XRF(confocal μ-XRF)[13~18]、X 射线荧光全场成像[19~21]、掠出射 X 射线荧光 (GE-XRF)[22,23] 等.

1989 年, 在北京同步辐射装置上, 建成了我国第一个同步辐射 X 射线荧光分析实验站, 经过多年的改进和发展, 目前已建成 10μm 左右大小束斑的微束 X 射线荧光光谱分析线站, 并开展了许多应用研究工作, 取得一系列研究成果. 2009 年在新建的上海同步辐射装置上, 建立了微聚焦光束线站 (BL15U), 目标为纳米空间分辨, 目前已开展光斑约 1μm 的微束 X 射线荧光分析研究.

10.1.3 X 射线荧光分析原理简述

1. 元素特征 X 射线的产生

如图 10.1 所示, 当入射到样品的 X 射线能量足以激发样品所含原子的内层电子, 被逐出的电子为光电子, 同时在轨道上形成空穴, 原子处于不稳定的状态, 此时,

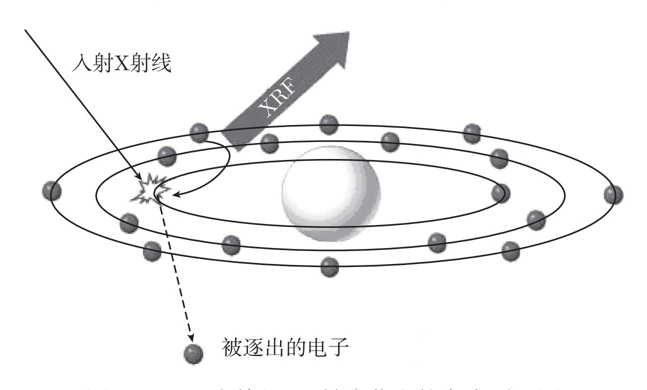


图 10.1 元素特征 X 射线荧光的产生原理图

外层高能级的电子自发向内层跃迁, 填补该空穴, 使原子恢复到稳定的低能态, 同时, 辐射出二次 X 射线, 该射线能量由原子壳层能级差决定, 具有该元素特征, 称为特征 X 射线荧光(X-ray fluorescence, XRF). 图 10.2 给出的是一个重原子中电子可能发生的跃迁及由此产生的 X 射线光谱的主要谱线.

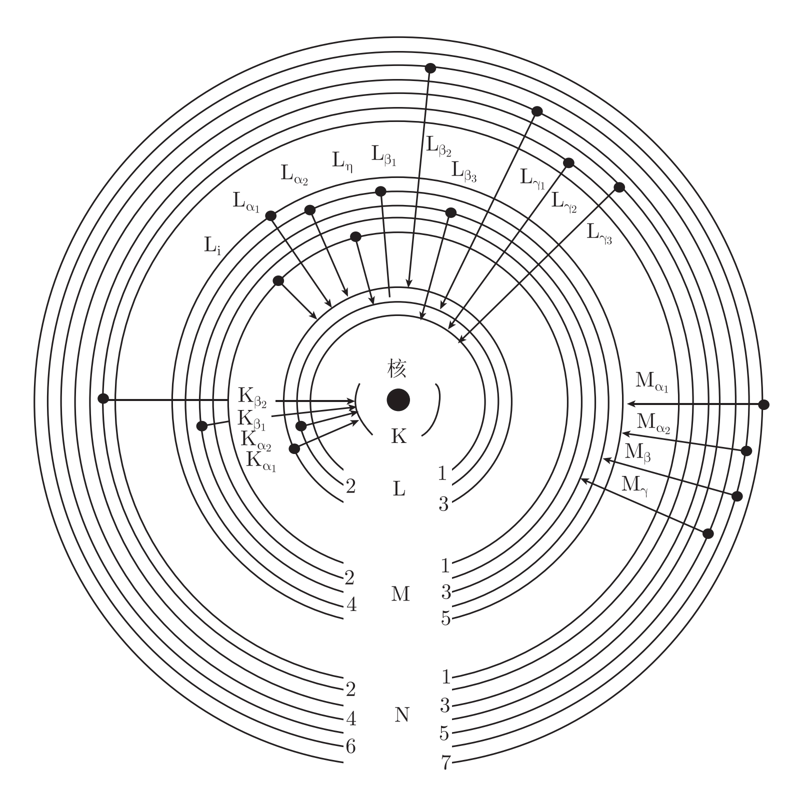


图 10.2 一个重原子中电子可能发生的跃迁及由此产生的 X 射线光谱的主要谱线

根据探测来自样品的特征 X 射线的能量或波长, 可以分析样品中有何种元素, 而计算相应特征 X 射线强度, 便可以得到该元素的含量以及分布. 这两种 XRF 的分析方法分别称为能量色散 XRF(energy-dispersive XRF) 分析和波长色散 XRF(wave-dispersive XRF) 分析. 其主要区别在于能量色散 XRF 分析在探测端采用的是具有较高能量分辨的探测器, 如 Si(Li)(硅锂)、HPGe(高纯锗) 或 SDD(Si 漂移) 等, 仪器方法简单而快速. 而波长色散 XRF 分析利用 Bragg 衍射选择性收集荧光, 在探测端则采用分光晶体和正比计数器的组合. 如图 10.3 所示, 能量色散 XRF 分析具有更高的效率, 可以同时进行多元素分析, 但能量分辨较低, 而且具有较高的散射背底; 波长色散 XRF 分析即使在低能区也具有非常好的能量分辨和信噪比, 动态范围宽, 可以分析轻元素, 但系统复杂, 耗时, 效率较低, 需要高功率的 X 射线光源.

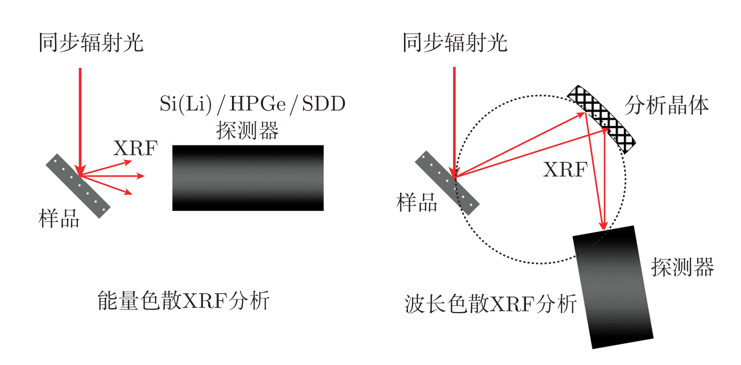


图 10.3　能散 XRF 分析和波散 XRF 分析示意图

2. 特征 X 射线强度的定量计算

元素 X 射线荧光强度的定量计算主要参考 Ari Ide-Ektessabi 编写的 Applications of Synchrotron Radiation[24]. X 射线与物质的相互作用见图 10.4. 强度为 $I_0(\lambda)$ 射线透过厚度为 t 的样品时, 一部分被散射, 一部分被吸收, 另一部分透过物质继续沿原来的方向传播. X 射线散射主要包括瑞利散射 (弹性散射) 和康普顿散射 (非弹性散射). 被吸收的 X 射线与内层电子作用产生光电效应向外发出强度为 $I_{\rm f}$ 荧光 X 射线, 并伴随一定的光电子. 透射 X 射线由于散射和吸收等效应强度衰减为 $I(\lambda)$, 对于纯样, $I(\lambda)$ 可以表达为

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)\exp[-\mu_i(\lambda)\rho_i t] \tag{10.1}$$

式中, $\mu_i(\lambda)$ 代表元素 i 相对于波长为 λ 的入射光的质量衰减系数; ρ_i 为 i 元素的密度; t 为样品厚度.

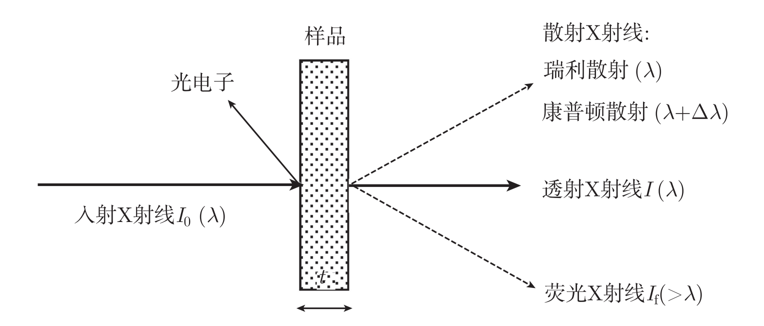


图 10.4　X 射线与物质的相互作用示意图

对于多元素样品, 总的质量衰减系数 $\mu(\lambda)$ 可以表示为

$$\mu(\lambda) = \mu_1(\lambda)W_1 + \cdots + \mu_n(\lambda)W_n \tag{10.2}$$

式中, $W_1, \cdots, W_n$ 为各个元素的质量分数.

在常规 XRF 实验几何条件下, 如图 10.5 所示, 样品深度 z 处入射 X 射线的强度为

$$I(\lambda, z) = I_0(\lambda) \exp[-\mu(\lambda)\rho z/\sin\phi] \tag{10.3}$$

式中, ϕ 为入射 X 射线的相对于样品的角度; ρ 为样品的密度.

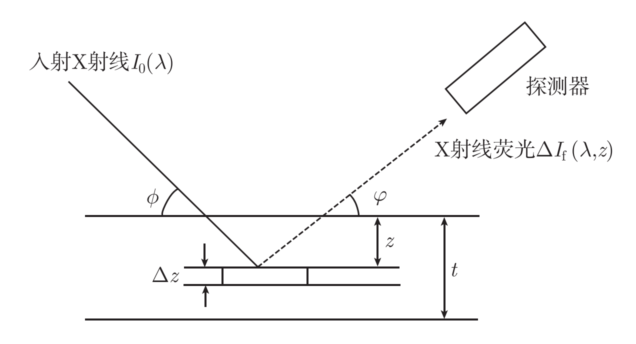


图 10.5　常规 XRF 实验中入射 X 射线、样品及探测器的几何位置关系图[24]

样品中, z 到 $z + \Delta z$ 深度范围内产生的初级 X 射线荧光强度为

$$\begin{aligned}\Delta I_{\rm f}(\lambda, z) &= P_i \mu_i(\lambda) W_i \rho [I(\lambda, z) - I(\lambda, z + \Delta z)] \\ &= P_i I(\lambda, z)[\mu_i(\lambda) W_i \rho \Delta z/\sin\phi]\end{aligned} \tag{10.4}$$

式中, P_i 为元素特征谱线的出射比率, 主要由电离截面和荧光产率所决定.

从深度 z 出射到样品表面的 X 射线荧光强度为

$$\begin{aligned}\Delta I_{\rm f}(\lambda) &= \Delta I_{\rm f}(\lambda, z) \times \exp[-\mu(\lambda_{\rm f})\rho z/\sin\varphi] \\ &= P_i I_0(\lambda) \mu_i(\lambda) W_i \rho (\Delta z/\sin\phi) \exp(-\bar{u}\rho z)\end{aligned} \tag{10.5}$$

式中, $\bar{u} = \mu(\lambda)/\sin\phi + \mu_{\rm f}(\lambda_{\rm f})/\sin\varphi$; $\lambda_{\rm f}$ 为元素 X 射线荧光的波长; φ 为出射 X 射线荧光的角度; 厚度为 t 的样品中出射 X 射线荧光总强度为

$$\begin{aligned}I_{\rm f}(\lambda) &= \int_0^t \Delta I_{\rm f}(\lambda) \, {\rm d}z \\ &= P_i I_0(\lambda) \mu_i(\lambda) W_i \frac{1}{\sin\phi} [1 - \exp(-\bar{\mu}\rho t)] \frac{1}{\bar{\mu}}\end{aligned} \tag{10.6}$$

探测器探测到的元素 i 的某个特征荧光峰的强度表示为

$$A_{\rm peak\ i} = C' C(\lambda) C_i I_{\rm f}(\lambda) = C' C(\lambda) C_i \int_0^t \Delta I_{\rm f}(\lambda) {\rm d}z$$

$$= C'C(\lambda) C_i P_i I_0(\lambda) \mu_i(\lambda) W_i \frac{1}{\sin\phi} [1 - \exp(-\bar{\mu}\rho t)] \frac{1}{\bar{\mu}} \tag{10.7}$$

式中, $C(\lambda)$ 与仪器几何参量相关, 包括探测器立体角及入射光路径等; C_i 为元素 i 的 X 射线荧光从样品表面到探测器路径上的衰减常数, 包括探测器 Be 窗的衰减; 在相同实验条件下, $C(\lambda)$ 与 C_i 均为常量; C' 为探测效率.

对于主含量元素为轻元素的薄样, 如生物样品切片, $\bar{\mu}\rho t$ 是一个很小的量, 式 (10.7) 可以简化为式 (10.8)

$$\begin{aligned} A_{\text{peak i}} &= C'C(\lambda) C_i I_{\text{f}}(\lambda) = C'C(\lambda) C_i P_i I_0(\lambda) \mu_i(\lambda) \frac{1}{\sin\phi} W_i \rho t \\ &= \frac{1}{\sin\phi} C'C(\lambda) C_i P_i I_0(\lambda) \mu_i(\lambda) \rho_i' \end{aligned} \tag{10.8}$$

式中, $\rho_i' = W_i \rho t$ 为元素 i 的面密度; C_i、P_i 和 $\mu_i(\lambda)$ 可以从相关数据库查到; $I_0(\lambda)$ 可以通过前电离室得到; C' 和 $C(\lambda)$ 的乘积可以通过和已知元素 i 含量的参考样品比较荧光峰面积的办法获得, 这样, 样品中所有元素的含量就可以通过测量元素的特征 X 射线荧光谱直接计算出来, 这种方法也称为基本参数法.

3. X 射线荧光光谱本底来源及最低检测限

实验上探测到的 X 射线荧光光谱主要包含来自样品的元素特征谱、入射 X 射线产生的弹性散射和康普顿散射谱, 以及周围环境带来的背景散射. X 射线散射是指入射 X 射线并未使原子电离, 只是方向发生了偏转. X 射线的散射分为相干散射和非相干散射. 相干散射也称为弹性散射, 散射光子的能量等于入射光子的能量; 非相干散射是非弹性散射, 散射光子的能量小于入射光子的能量. 相干散射分为瑞利散射和汤姆逊散射, 即 X 射线光子分别被原子内的束缚电子和自由电子弹性散射. 非相干散射分为光子被自由电子非弹性散射, 即康普顿散射, 以及光子被原子内的束缚电子的非弹性散射. 在 XRF 分析的 X 射线能区, 相干散射以瑞利散射为主, 非相干散射以康普顿散射为主. 散射强度与入射 X 射线光子能量和偏转角有关. 瑞利散射和康普顿散射是 XRF 分析中本底的来源.

通常能够探测到的某个元素的最低含量, 被定义为该元素的最小检测限. XRF 光谱分析的最低探测极限(minimum detection limit, MDL) 通常表示为

$$\text{MDL} = 3\frac{\sqrt{N_{\text{B}}}}{N_x} C_x = 3\sqrt{\frac{N_{\text{B}}}{N_x^2}} C_x \tag{10.9}$$

式中, N_{B} 为某元素 x 一个荧光峰的背底计数; N_x 和 C_x 分别为元素荧光计数和其表面浓度. 式 (10.9) 表明, 如果信号峰大于背底噪声相对标准偏差的三倍, 那么认为这个信号是能够探测到的[25]. 由式 (10.9) 可以看出, 提高入射光强度、降低背底

就可以降低 MDL, 同步辐射光源的高强度、高度准直、偏振等特点恰好能够满足要求, 因此采用同步辐射可以大大降低探测极限.

10.1.4 同步辐射光源及 SR-XRF 特色

随着现代科学和技术的迅速发展, 几乎在每一个科学研究领域, 都有对小于 1ppm 含量水平的微量元素分析的需求. 早先发展的体相微量元素分析已经不能满足当前科学发展的变化, 而需要提供高空间分辨的微量元素分布扫描分析技术.

对于定性和定量的元素分析, XRF 常常被用作指纹技术, 用于表征材料内体成分元素含量. 用 X 射线发射作为微探针来扫描元素成分的空间分布. 以前这类分析大量采用的是以电子作为探针源, 也有少数是使用高能质子 (PIXE) 作为激发源, 最近基于各种同步辐射装置的光子微探针成为可能. 如果有足够多的光子数可以集中到几个平方微米的光斑内, 毫无疑问其应该可以作为最好的微探针.

微米尺度的空间分辨技术已在各种分析技术中实现. 二次离子质谱技术 (SIMS)[26,27] 可以提供这种尺度的空间分辨, 同时也可以达到相当好的深度分辨, 但是它不是无损的分析方法, 在许多情况下定量是困难的. 激光剥离微探针质谱 (LAMMA)[28,29] 是一种非常有用的技术, 但是激光诱导的电离的不重复特性, 使其在质谱的解释中经常遇到困难. 电子探针显微分析 (EPMA)[30] 展现极高的空间分辨本领 (几个纳米), 然而, 由于电子束在样品表面以下扩散, X 射线荧光谱来自大约 1μm 半径或更大的一个球形区域. 而且, 这种技术被限制于探测样品的主要成分, 因为具有较高的背景, 这些背景主要来自入射和二次电子被样品中的电子减速而产生轫致辐射. 并且由于电子的有限穿透深度, 这种方法只能探测到样品的表面层. 微束 PIXE 常常具有很高的灵敏度 (ppm 量级) 且能够达到微米尺度的空间分辨[31~33]. 但是对敏感的样品具有严重的辐射损伤. 然而, 微束 PIXE 能够很容易与核反应分析 (NRA) 一起用来测定轻元素, 配合卢瑟福背散射 (RBS) 技术, 可以开展深度剖面检测, 这对于检测许多样品是特别有用的表征手段. 总而言之, 这些分析技术都要求样品置于真空环境下, 这对于检测一些容易挥发、太大或活体样品根本不可能.

随着新的 X 射线光学和同步辐射技术的出现, 硬 X 射线范围的亚微米空间分辨已经实现, 并且发展成为极具吸引力的, 具有高探测灵敏度的定量微分析技术, 除了较轻的元素, 可以在大气环境下分析任何种类的样品. 而且联合其他的分析技术, 如扩展 X 射线吸收精细结构谱 (EXAFS)、近边 X 射线吸收精细结构谱 (XANES)、衍射或计算机断层成像分析技术 (CT), 能够获得非常有用的结构、成分和形貌信息.

10.2　同步辐射微束荧光分析方法

10.2.1　实验装置

基于同步辐射光源装置上的所有与光子探针有关的实验装置一般如图 10.6 所示, 在此作简要的介绍.

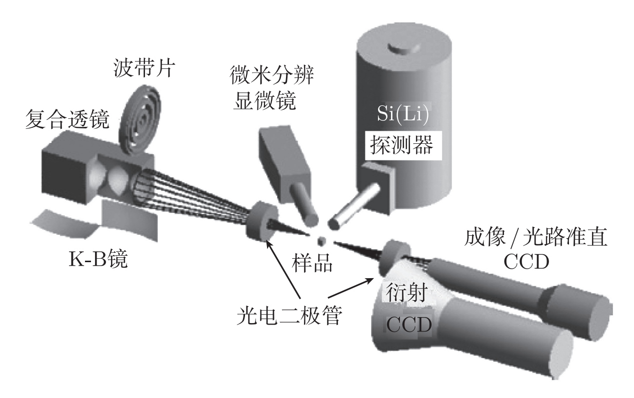


图 10.6　X 射线微探针示意图[34]

1. X 射线光源

第三代同步辐射光源具有高亮度等特点, 是光子微探针最好的光源之一. 同步辐射电子储存环磁铁单元之间的空隙部分叫直线节, 直线节上可以放置各种由周期排列的磁铁组成的插入件, 如扭摆器 (Wiggler) 和波荡器 (Undulator) 等, 使电子产生多次横向的振荡, 辐射出更强更亮的不同特征的同步辐射光. 因此弯铁与插入件光源辐射出的 X 射线的光谱特征和强度有很大的差别. 图 10-7 是同步辐射三种常

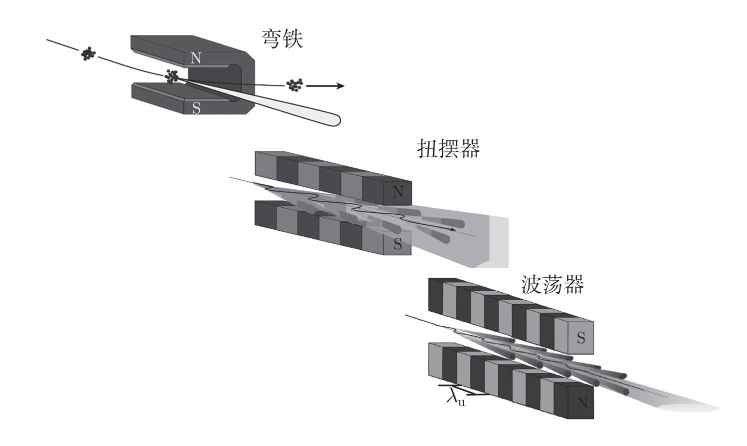


图 10.7　三种同步辐射光源示意图

见光源示意图.

弯铁 (Bending Magnet) 光源是同步辐射最常见的光源, 其辐射出的光子亮度远低于波荡器光源和扭摆器光源, 但是也可以作为一个微探针的光源. 弯铁光源的一个优点是可以提供一直到硬 X 射线范围的连续的能谱. 扭摆器 (Wiggler) 光源可以辐射出更高能量的光子, 激发重元素的 K 壳层电子, 产生更简单的 X 射线谱, 可以避免激发 L 壳层电子产生的复杂光谱.

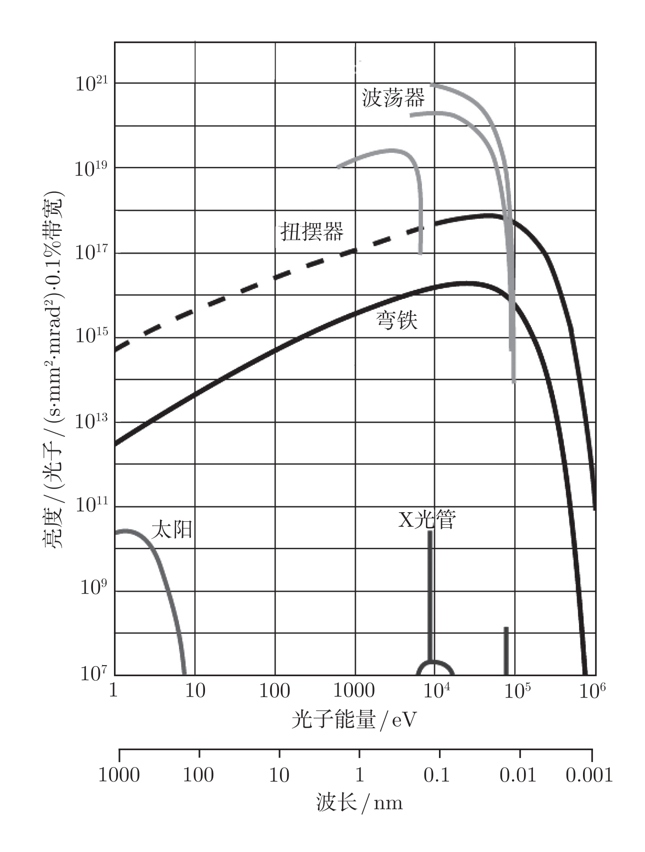


图 10.8　弯铁光源、扭摆器光源、波荡器光源、常规 X 射线管光源及太阳辐射的亮度比较[35]

波荡器 (Undulator) 辐射出的光具有干涉效应, 产生由一系列谐波尖峰组成的光谱, 具有极高的亮度和几乎单色的能谱, 可以进行能量调谐, 毫无疑问是 X 射线荧光分析最好的光源. 其光束的尺寸, 即使离电子源几十米远, 也完全满足聚焦 X 射线光源通常要求的非常小的孔径. 近年来, 非常小磁隙的真空波荡器出现, 并且能量可以达到高能 (大于 100keV), 相当于扭摆器或波长相移器的功能. 因而能够满足许多方面的需求, 提供了高通量、高亮度以及高能量. 图 10-8 是同步辐射光源与

X 光管光源以及太阳辐射亮度的比较.

2. X 射线聚焦光学元件

随着同步辐射光源性能和 X 射线光学元件技术的提高, X 射线聚焦光学元件得到巨大的发展. 下面简单介绍几种常用的 X 射线聚焦光学元件.

1) 聚焦光学毛细管

锥形单根毛细管[36,37] 无色差, 对于微束劳厄实验是合适的, 对于经过高分辨单色器后的微束吸收谱实验也是可用的. 其定位相当简单, 但是出射束是发散的, 使得样品不得不非常靠近毛细管的末端, 这就使得系统工作不方便, 特别是对于特殊环境条件的实验, 如变温度和压力等, 而且光子通量增益也不是很高. 图 10.9 为毛细管半会聚透镜的几何示意图及实物图.

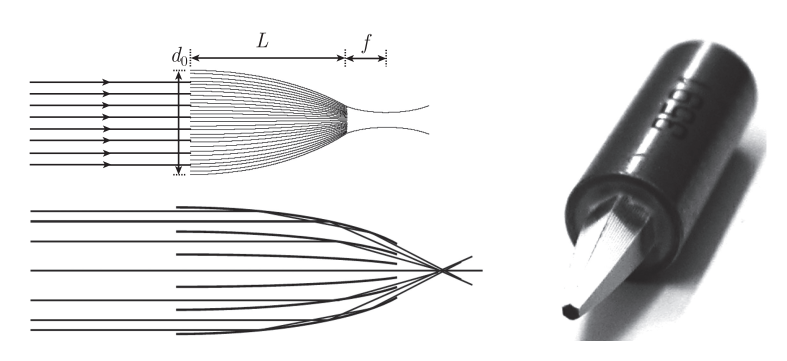


图 10.9 毛细管半会聚透镜光学几何示意图及实物图

2) K-B 镜

图 10.10 为 K-B 镜光学几何示意图及实物图. 椭圆弯曲的镜子被使用在 K-B[38,39] 几何条件用于聚焦 X 射线已经几十年了, 但是直到最近[40], 人们采用特别设计的压弯支撑系统, 使镜面达到足够小的斜率误差, 产生微米尺度的光斑. 它也是一种全消色差光学系统, 非常适于微分析技术. 两个正交的反射镜的准直要求相当精细, 需要计算机辅助完成, 全套设备也相当昂贵. 如果在两个反射镜表面镀以多层膜, 则入射的布拉格角可以比平面的全反射临界角大十倍. 结合宽带的多层膜, 这种光学系统的孔径变得十分有用, 在样品处光子的通量可以大大提高. 然而, 此时系统不再是消色差的, 这种组合对于超痕量微束荧光分析是极为有利的. 近来 K-B 系统在 ESRF 同步辐射装置上实现了高通量 (大于 10^{11}s^{-1}) 和非常小的光斑 (约 100nm)[41].

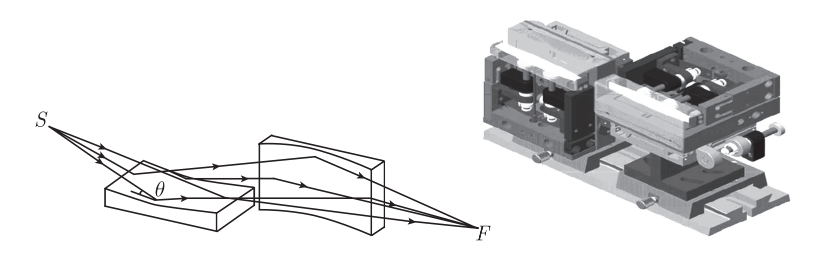


图 10.10 K-B 镜光学几何示意图及实物图

3) 菲涅耳波带片透镜

菲涅耳波带片透镜 (FZP) 是另一种精细 X 射线聚焦元件, 在软 X 射线波段最先得到应用[42]. 在硬 X 射线能区[43], 其制备厚度难以达到足以产生好的吸收和透射的对比度, 使得被用于反射模式和作为单色器的透镜替代品. 但现在, 菲涅耳波带片已能够用于硬 X 射线, 并且准直调整十分方便. 正是由于蚀刻技术的巨大进步, 目前菲涅耳波带片具有与入射光束大小相当匹配的尺寸, 非常适用于来自低贝塔波荡器光源的光束. 图 10.11 为菲涅耳波带片透镜光学几何示意图及电镜扫描实物图.

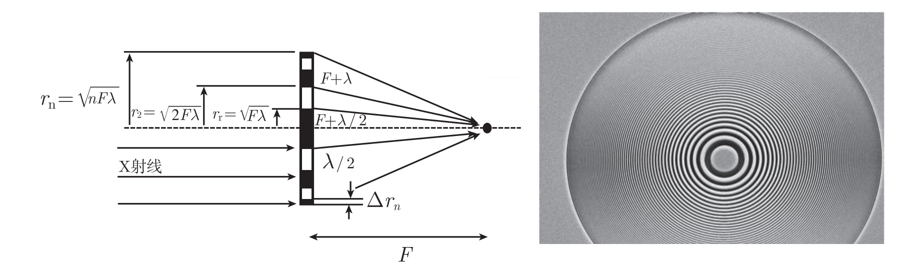


图 10.11 菲涅耳波带片透镜光学几何示意图及电镜扫描实物图

4) 复合透镜技术

近年来, 复合透镜技术 (CRL)[44,45] 得到了较快的发展, 在 ESRF 已成为常规设备. 图 10.12 为复合透镜光学几何示意图及实物截面图. 这种透镜相对具有大的光学孔径, 能够很好满足波荡器光源条件. 它具有长焦距和易准直特性, 特别适用于光子微探针特征实验需求. 当使用低 Z 材料时 (如 Be[46]、CVD 金刚石[47]、Si[48] 等), 透镜具有很高的透射率, 可以有效应用于低到几个千电子伏能区. CRL 在单色器之后用于吸收谱实验时, 随着能量扫描其焦距也会发生变化, 但是由于 CRL 通常具有较长的焦深, 对于 XANES 近边吸收谱实验中小范围的能量扫描, 这种变化也许不会太明显.

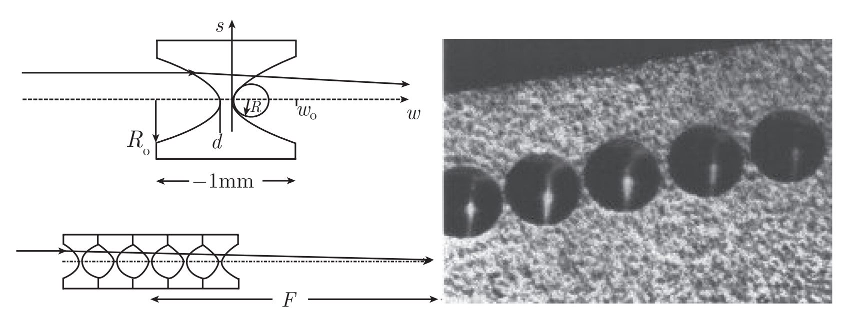


图 10.12　复合透镜光学几何示意图及实物截面图

3. 样品环境条件

样品环境条件是指样品架、常规条件控制的样品室以及特殊条件的样品室, 如高温炉、低温保持器、磁性样品室、金刚石对顶钻样品池等. 这类环境室的缺点是：由于多重康普顿散射导致背景增加, 探测极限变差. 当样品在空气中, 在样品和探测器之间的空气吸收将降低对轻元素 (一直到大约 $Z = 18$) 的灵敏度, 甚至排除了比铝轻的元素的观测. 特别是, 氩峰将严重与元素铑到镉的 L 谱峰产生干扰, 在某种条件下, 甚至氪也会成为干扰元素, 因为其 K 线会与铅的 L_α 线混淆.

正如所述, XRF 分析的一个目的就是必须面对各种各样的样品. 为了获得定量的信息, 样品要求平整. 一般来讲, 样品被放置于与入射光成 45°. 这样, 探测器置于轨道平面内, 并与入射同步辐射光成 90°. 由于同步辐射光在这个平面内具有高度的线偏振特性, 这种几何布局使得弹性 (rayleigh) 和非弹性 (compton) 散射在水平面与入射光成 90° 方向为最小, 从而获得高的荧光光谱的信噪比.

样品架必须设计小型化, 由远程电机控制, 满足两个条件：具有大范围的行程和非常高的定位精度 (小于 100nm), 大行程的位移通过步进或连续电流马达实现. 最小步长可以达到 0.1μm. 绝对精度也许不优于 2μm 或 3μm, 但双向重复精度要优于 0.2μm 或 0.3μm. 对于更高要求的, 可以使用压电驱动的机构, 这种分辨可以达到 5nm, 重复精度低于微米.

样品室具有减小空气吸收的作用, 如样品周围的空气, 样品到光源、样品到探测器的散射, 也可以降低散射或惰性气体荧光峰. 另外, 样品室也可以隔绝空气中的氧气, 以达到抗氧化作用. 有两种可选的方法：真空样品室或充氦样品室.

1) 样品支架

样品支架系统有相当大的变化范围, 可以是商业化和自制的. 样品可以胶黏或三明治方式固定于薄的塑料膜, 如固定在 Kapton 薄膜上, 然后再固定于幻灯支架上. 该支架可以方便光束定位和显微观察.

2) 显微镜

一般需要放大倍数大于 100 倍的常规光学显微镜, 水平放在光束线上, 连到外部一个高分辨的显示器上. 束线上的显微镜必须具有长的工作距离, 一般为 3.5~10cm, 以便各种比较大的样品环境系统 (炉子、低温设备或 DAC 等) 的安放. 同时该显微镜必须要有可遥控的放大功能, 使得其能够改变放大倍数, 以便逐步聚焦到感兴趣的区域.

3) 探测器

在微束显微系统中, 探测器是最重要的一个环节. 首先, 为了避免计数的饱和, 探测器的几何放置必须考虑到同步辐射在水平面的极化特性. 同时, 为了使来自样品的散射光背景最小, 探测器必须放在与入射光垂直且在轨道平面内.

为了记录 X 射线荧光光谱, 大多数装置工作在能量色散模式, 也保持使用传统的 Si(Li) 固体探测器. 主要优点是探测高能区域如 20keV 时还有较高的探测效率. 能量分辨在 6keV 时可以达到 140eV.

高计数率问题随着新型硅漂移探测器 (SDD) 出现而得到解决. 该探测器即使工作在非常高的计数率条件下, 也具有很好的能量分辨率. 它的另一个优点是, 采用 Peltier 效应制冷, 使探测器非常紧凑, 比需要液氮制冷的传统的 Si(Li) 系统要轻很多. 它的缺点是, 由于探测器厚度不大于 300μm, 所以高能区探测效率有限. 然而, 它有极高的计数率, 可以达到 $1 \times 10^6 s^{-1}$ 以上, 能谱还不变形.

高纯 Ge 探测器虽然在 6keV 具有能量分辨率低到 110eV, 比 Si 基的探测器好, 但是到目前还是很少用于荧光分析. 这主要是由于存在很严重的与全吸收峰相关的逃逸峰, 谱分析变得复杂化. 不过, 如果要分析重元素的 K 线, 还必须使用它.

用能量色散模式探测 XRF 时会产生逃逸峰与和峰. 入射 X 射线与探测器相互作用在原子内部产生空穴, 当外层电子填充空穴时, 会产生相应的特征 X 射线光子, 如 Si(Li) 探测器产生 Si-Kα, 产生的荧光 X 射线光子大部分情况下会被探测器材料再次吸收导致入射 X 射线光子的全能量吸收. 然而, 当入射光子被探测器材料表面吸收时 (如低能 X 射线), 这种与探测器材料相关的特征 X 射线光子就会逃逸出探测器表面而没有被吸收, 造成探测到的荧光谱上会出现一个峰, 其能量等于入射光子能量减去逃逸光子的能量. 对于不同的探测器这个逃逸光子的能量不同, 因此逃逸峰出现的位置也有所区别. 例如, 对于 Si 探测器和 Ge 探测器逃逸光子能量分别为 1.74 keV 和 9.9 keV. Fe 的 Kα 为 6.40keV, 其逃逸峰出现在 4.66keV(因为 6.40k~1.74keV).

和峰是由高计数率下的堆积效应 (pile-up) 造成的. 探测器将两个同时发生的事件当作一个事件记录在两个事件能量加和的位置. 不是严格同时的两个事件也

可以造成两个峰的部分重叠. 和峰很难从具有相同能量的实际存在的谱峰中分辨出来. 电子技术的进步可以在测量过程实现分开两个几乎同时发生的两个事件, 如果两个事件发生的时间间隔小于某一个预先设定值, 探测器会拒绝测量后面一个脉冲, 这个功能通常由探测器的滤波放大单元中的抗堆积电路实现. 但是对于严格意义上的两个同时发生的事件抗堆积电路则不起作用. 例如, Fe 的 Kα 为 6.40keV, 其和峰出现在 12.80keV.

10.2.2 实验数据分析

同步辐射 XRF 方法得到的荧光谱由一个个成分元素的特征峰组成, 还包括由激发能量带来的弹性和非弹性散射峰以及空气吸收带来的 Ar 峰 (大气环境下), 也可能包括由探测器晶体引起的逃逸峰以及探测器电子学带来的和峰, 同时样品也会发生衍射带来衍射峰, 所有这些峰还可能发生交叠, 因此, XRF 分析最关键的也是首要的任务是谱解析. 谱解析主要包括谱标定和谱拟合两步, XRF 谱的能量位置及谱线特征代表了不同的元素, 谱的峰面积则代表了元素的含量. AXIL (analysis of X-ray spectra by iterative least-squares fitting) 是国际原子能机构开发的最常见的用于能量色散 XRF 分析的免费解谱软件[49], 顾名思义, 其原理基于迭代计算的最小二乘拟合法, 但仅限于对元素的 K 系和 L 系荧光谱线的拟合. 影响谱分析精度的因素除了解谱软件本身外, 还包括样品制备、谱标定、实验方面及经验等, 影响精度的许多因素掌握在操作者的手中. QAXS(quantitative X-ray analysis system) 是包含 AXIL 模块的 XRF 定量分析软件, WinQaxs 是一款基于 MS Windows、包含了 AXIL 模块和简单的定量分析的软件. 另外一款公开解谱软件 PyMCA来自于 ESRF 同步辐射装置[50].

谱分析的主要步骤有以下 6 个方面.

(1) 能量标定：利用已知能量的谱线标定各通道 (channel) 的能量值.

(2) 添加元素的特征 X 射线组群：根据各谱峰的能量值, 通过分析判别标定谱峰所属元素特征荧光谱线组群, 并添加待分析元素, 同一群组内的各个谱线具有固定的强度比.

(3) 选择感兴趣区 (ROI).

(4) 选用合适的数学模型扣除背底.

(5) 峰面积拟合计算：通常采用最小二乘法的进行拟合计算, 通过多次迭代计算, 给出峰面积.

(6) 检查拟合结果：如果一个元素的谱峰净面积小于其标准偏差的三倍, 说明不能够确定这个谱峰是这个元素产生的, 因此这个谱线需要从拟合模型中去除.

通过谱分析, 得到了 XRF 全谱中各个特征峰的面积, 同时将样品相关参数、仪器参数及实验条件参数代入式 (10.8), 就可以得到各元素的定量结果. 另外还可以通过内标和外标等方法获得定量的 XRF 分析结果.

在数据获取方面, 使用的软件应该能够自动进行点分析, 同时每个感兴趣点的坐标能够自动存在文件里, 做线扫描时, 可以自动从起点到终点, 做一个多边形的面扫描. 对于某点元素含量较高的, 这必须采取死时间校正. 为了归一化, 样品前面一般需要放置测量入射光通量的探测器.

10.2.3　应用实例

1. 生物医学 —— 单细胞内元素及化学态分布分析

同步辐射 X 射线光学技术的进步使得 μ-XRF 空间分辨可以达到纳米量级, 结合同步辐射高探测灵敏及 XAFS 化学结构分析的特点, 可以对单个细胞进行元素分布及化学态分析. 2004 年, 美国科学杂志报道了 APS 环境研究部的 Kemner 等在 APS 同步辐射装置上用空间分辨为 150nm 的 X 射线纳米探针对单个细菌细胞的元素及化学态进行分析[4], 如图 10.13 所示. 荧光假单胞菌是一个含水的革兰氏阴性菌, 自然状态下有浮游生物和表面附着生物膜两种存在形态, 其新陈代谢、抵抗能力及生物耐受性有着较大的差异. 微束 XRF 显示, 浮游细胞呈棒状, 含有几乎活细胞预期的所有元素, 并且浓度较高, 如图 10.13(a) 所示：附着细胞呈圆形, Ca 和 P 明显偏高, 其他元素仅有较小的差异, A 和 B 分别表示暴露在 1000ppm 重铬

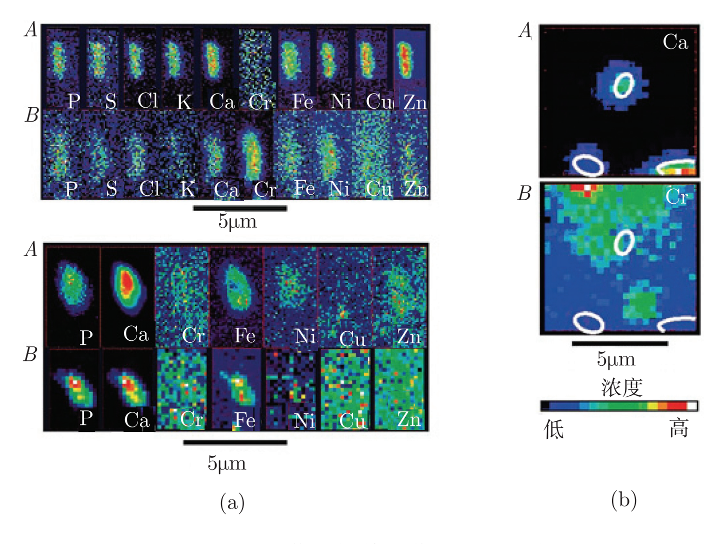


图 10.13　荧光假单胞菌元素面分布

酸钾 6h 前和后的分布. 图 10.13(b) A 为 Ca 的面分布, 标识了暴露在 1000ppm 的 Cr(VI) 溶液中的表面附着细菌的位置; 图 10.13(b) B 为 Cr 的面分布, 描绘了表面附着荧光假单胞菌 Cr 浓度的升高区域. 该研究工作实现了非侵入性、非破坏性的含水活性样品的纳米分辨探测, 避免了电子探针、质子探针等技术对样品状态及相关元素分布的改变, 并且无需高真空. 此项研究对于剖析地球微生物体系中金属元素作用下细菌行为有重要的意义.

2. 材料 —— 低成本太阳能电池研究

随着高质量的太阳能电池原料供应短缺以及价格的不断上涨, 更便宜的、杂质元素超量的原料得到了开发应用. 要想成功应用这些替代原料, 需要严格控制超量杂质金属元素的劣化效应. 加利福尼亚大学材料科学与工程系的 Buonassisi 等, 利用 APS 和 ALS 同步辐射装置研究了应用金属纳米缺陷技术降低金属杂质的电活动性, 即使对于重度污染的太阳能电池材料其性能也可以得到巨大的增强[51]. 高灵敏的同步辐射 XRF 相关技术直接证实了金属纳米缺陷的空间及尺寸分布可以调控少数载流子的扩散长度, 而载流子的扩散长度是太阳能电池实际性能的关键参数, 如图 10.14 所示. 通过制造可控的、具有一定分布的金属杂质纳米缺陷, 可使少数

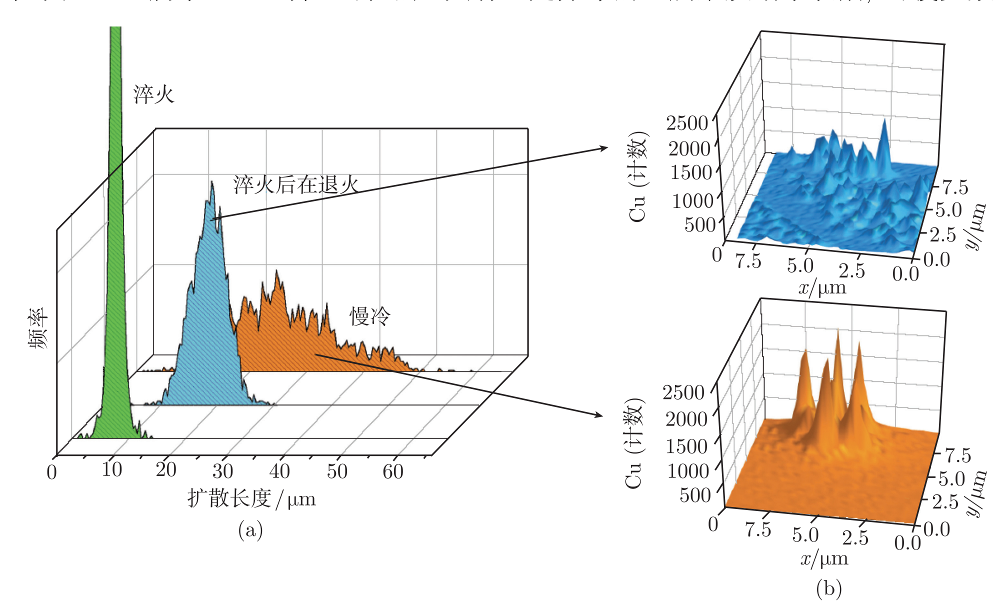


图 10.14 材料性能的金属缺陷分布效应

(a) 三种不同热处理状态下 (淬火、淬火后再退火、慢速冷却) 材料性能 (少数载流子的扩散长度); (b) 金属缺陷尺寸及空间分布 (杂质元素 Cu 的高分辨 μ-XRF 分布). 比较 (a) 和 (b) 可知, 具有低空间分布密度微米尺度缺陷的材料其性能明显好于具有高空间分布密度的纳米尺度缺陷的材料, 即使整个材料含有相同量的金属元素

载流子的扩散长度增加四倍以上, 预示了劣质原料通过一定的纳米调控可以成为一种替代品, 生产出便宜的太阳能电池.

μ-XRF 技术能够探测到半径几十个纳米的 $FeSi_2$ 杂质析出相, 在较短的时间得到几千个立方微米的半导体材料中金属杂质元素纳米团簇的二维分布图. 结合 X 射线吸收谱 (荧光 XAFS), 还可以表征杂质元素纳米团簇的化学态, 分析其化学来源及稳定性.

3. 环境 —— 星际尘埃的 X 射线荧光三维断层扫描成像

同步辐射 X 射线荧光结合断层扫描成像技术 (tomography) 可以实现三维元素分布成像. Alexandre Simionovici 研究组在 ESRF 的 ID22 微束荧光/成像/衍射线站进行了火星陨石微小颗粒的微束 X 射线荧光断层扫描成像实验[52], 如图 10.15 所示. 这项工作是 NASA 火星探测计划的一部分, 旨在研究火星陨石破裂和断层线中的多形性细菌残留片段. 采用 CRL 聚焦的单色光, 光斑尺寸用 Pinhole 限定为 2μm, 样品封装在石英毛细管中. 这项技术获得的结果和 SXM (scanning X-ray microscopy)、SEM 和 FIB (focused ion beam) 数据形成很好的互补, 可以获得更加丰富的颗粒形貌与结构像, 并且不需要破坏或改变样品, 它也是建立隔离状态下火星陨石研究可行性方法的基准. 生物学研究可以在 SEM 或 TEM 下给出 0.1~0.6μm 大小的细菌形貌, X 射线荧光断层扫描成像的目的是无损的识别碳酸盐相及其位置, 因为碳酸盐相代表了细菌活动印迹.

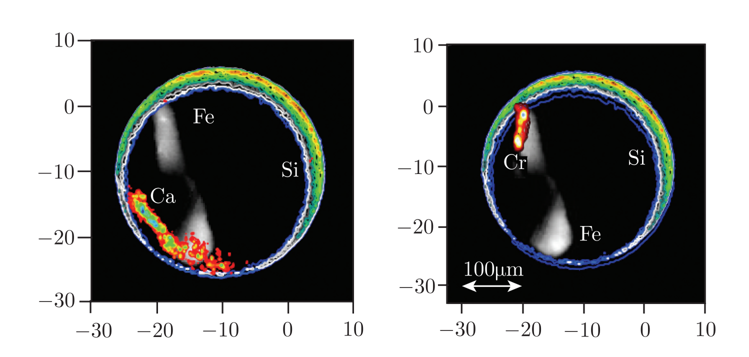


图 10.15 X 射线荧光断层扫描成像分析封装于石英毛细管中的火星陨石微粒. 用 Si(毛细管)、Fe、Cr 和 Ca 的 K 系荧光谱线重构的像 (空间分辨 2μm)

4. 考古 —— 凡 · 高的画中画

同步辐射 μ-XRF 以其高探测灵敏、高空间分辨以及非破坏性等独特优势广泛应用于考古及艺术品鉴定. 同步辐射 μ-XRF 可以快速给出样品的元素二维面分布, 结合荧光 XAFS 模式 (X 射线荧光吸收谱) 还可以得到元素的化学态信息. 2008 年

美国 *Analytical Chemistry* 杂志报道了荷兰科学家 Dik 等利用同步辐射 μ-XRF 等方法对凡・高画的最新研究成果, 发现了凡・高作品 “Patch of Grass” 中的画中画[53]. 最初科学家用常规光源 X 射线透视照相 (X-ray radiation transmission radiography) 和红外反射谱 (infrared reflectography, IRR) 发现在凡・高的 “Patch of Grass” 中的方框标识的部位绘画层的下面, 模模糊糊有一个人的面部图像, 但由于这种技术的局限无法分辨其面部特征, 因此也就无法辨认画中人物, 如图 10.16(a) 左下所示. 后来, 他们将这幅画搬到了在德国 HASYLAB 同步辐射装置的 beamline L 光束线站采用 μ-XRF 面扫描对画中隐藏着人脸的部分进行了二维元素分布分析, 如图 10.16(b) 上图所示.

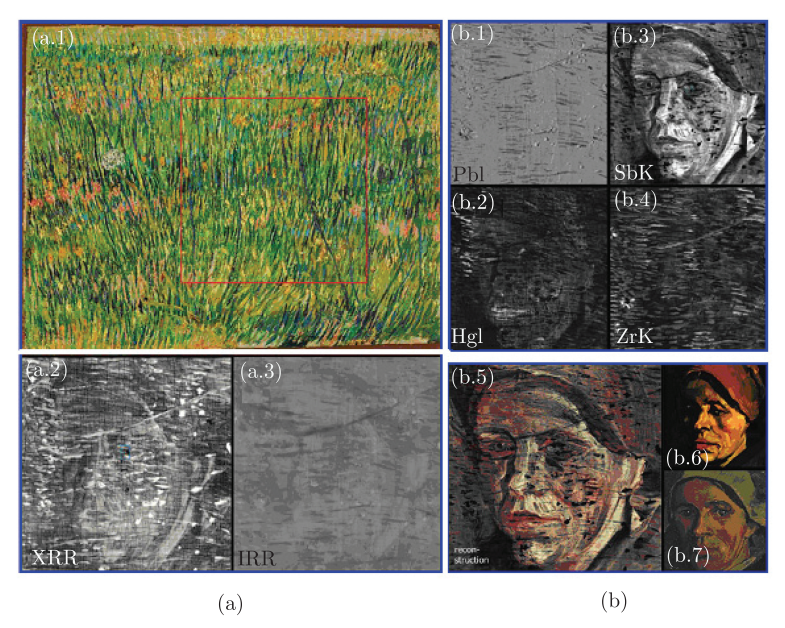


图 10.16　图中, (a.1) 图为凡・高 1887 年作于巴黎的油画 “Patch of Grass”, 藏于荷兰 Kröller-Müller 博物馆. (a.2) 图为 (a.1) 图红色方框部分 (逆时针旋转 90°) 的 X 射线透视照片和红外 X 射线反射成像, 隐约显现出一个人的头像, 但不是很清晰. (b) 图中, (b.1)~(b.4) 图是同步辐射 XRF 测量得到的 Pb(黑色代表低强度; 白色代表高强度)、Hg(代表朱红的分布)、Sb(代表那不勒斯黄的分布, 采样部位用蓝框表示) 及 Zn(代表出锌白的分布) 的二维元素分布图. (b.5) 图为用 Sb(淡黄色) 和 Hg(红色) 进行的颜色重建显现出的隐藏的人头像; (b.6) 和 (b.7) 图为藏于荷兰奥特洛 Kröller-Müller 博物馆和阿姆斯特丹凡・高博物馆的凡・高两幅油画局部 “女人头像”(后附彩图)

画中有些元素的分布特征, 特别是 Sb 和 Hg, 可以重构出比较清楚和更加细微的人像的面部特征. 他们还在 HASYLAB 的 Beamline C 光束线站采用荧光 XANES

方法对颜料的成分进行了分析, 如图 10.17 所示. 从图 10.17(B) 可以看出 20 世纪 20 年代引入的白色颜料锑华 (Sb_2O_3) 并非画中 Sb 的来源, Sb 的 XANES 谱与那不勒斯黄 (锑酸铅) 的 XANES 谱很相似, 说明画中的 Sb 是以锑酸盐 [Sb(+V)] 存在的. 通过元素分布特征和化学价态的分析, 重构出了草坪底下暗藏的人头像, 发现它与梵高现存的两幅油画中的女人头像有着惊人的相似, 如图 10.16(B) 下图所示. 同时, 几个头像的元素分布基本相同, 揭示了梵高绘画的某些颜料运用特征及个人偏好习惯等细节, 展示了同步辐射 μ-XRF 及相关方法的强大之处.

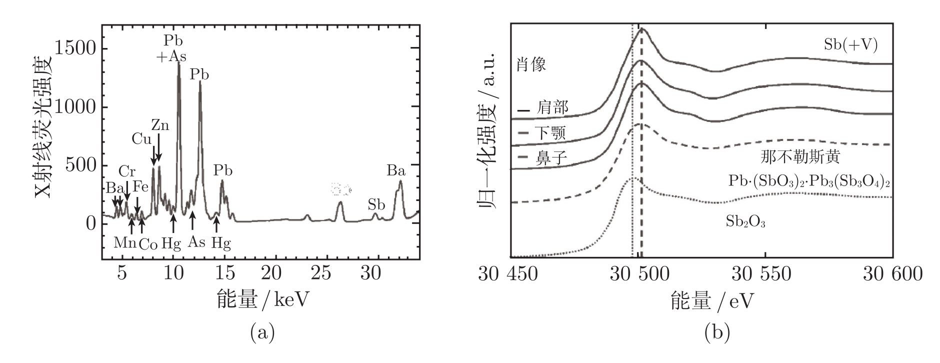


图 10.17 画中一个点的荧光谱图, 显示有 Sb(a), 肖像中不同部位的 Sb 的 XANES 谱以及参考物质那不勒斯黄 [$Pb(SbO_3)_2{\cdot}Pb_3(Sb_3O_4)_2$] 和锑白 ($Sb_2O_3$) 的 XANES 谱 (b). 所有 XANES 谱都是在荧光模式下采集得到的

10.3 同步辐射 TXRF 分析方法

过去三十多年, 全反射 X 射线荧光分析(total reflection X-ray fluorescence, TXRF) 得到了很大的发展, 逐渐成为最具竞争力的谱分析方法之一. TXRF 在微量痕量元素分析中扮演着重要的角色, 在具有平整基体的表面及薄膜分析中具有独特的优势, 同步辐射光源的应用大大提升了 TXRF 的分析灵敏度及分析领域. 利用同步辐射光源的高亮度、宽频谱及线偏振等特点, TXRF 的探测极限 (DL) 对于低原子序数元素可以达到飞克量级; 特别适合于样品量非常少的元素分析; 利用多层膜单色器较宽的带宽 (约 $10^{-2}\Delta E/E$) 可以获得最低的探测极限 (MDL); 利用晶体单色器或平面光栅单色器的窄带宽, 可以在痕量水平上进行荧光 X 射线吸收谱 (X-ray absorption spectroscopy, XAS) 的采集, 得到元素的化学态及近邻结构信息.

10.3.1 同步辐射 TXRF简介

1923 年, Compton 发现, 当入射角小于某一临界角时, 投射到平整表面的 X 射线的反射率急剧增强, 这就是 X 射线的全反射现象[54]. 1971 年, Yoneda 和 Horiuchi

首次将这种效应应用于 X 射线荧光分析 (XRF), 用光滑平整基体作载体分析待测样品, 大大降低了散射背底, 显著的降低了探测极限, 开创了全反射 X 射线荧光分析的先河[55]. 通常将小于全反射临界角、固定角度下的 XRF 分析称为 TXRF, 而将临界角附近通过角度连续变化分析表面及薄膜元素深度分布的方法称为掠入射 X 射线荧光分析 (grazing-incidence XRF, GI-XRF). 掠出射 X 射线荧光 (grazing-exit XRF, GE-XRF) 与掠入射 X 射线荧光的光学和探测几何正好完全相反, 入射 X 射线与样品成 90°, 探测器位于掠入射角度探测出射 X 射线荧光强度随掠入射角的变化, 光学倒易定律可以证明, GI-XRF 和 GE-XRF 是等价的, 但有各自的特点[56]. 有关 GE-XRF 的内容, 详见 10.4 节.

常规 TXRF 探测极限低、可以进行表面界面及薄膜材料的分析, 在科学研究、工业应用、环境、医学和临床、考古及法律鉴定等领域有着广泛的应用. TXRF 应用的一个最成功范例是在晶圆工厂晶片在线质量控制及分析表征, 但是, 由于 X 射线管或者阳极转靶光源的强度有限, 限制了其探测灵敏度. 1986 年, Iida 等在日本光子工厂 (Photo Factory) 首次采用同步辐射光源进行了 TXRF[57]. 相比实验室 X 射线管光源, 高强度、高准直性、能量连续可调、高度线偏振的同步辐射光源非常适合于 TXRF 分析, SR-TXRF 探测极限降低了 2~3 个量级, 减少了测量时间, 可以进行面分布分析, 在 TXRF 几何条件下可以进行 XANES 及 EXAFS 测量获得元素的化学态及近邻结构信息 (这种方法称为 TXRF-XANES 和 TXRF-EXAFS). 图 10.18 是 TXRF 分析装置简图, 包含了各种 TXRF 常用的实验条件[58]. SR-TXRF 分析在国内外同步辐射装置上得到了广泛的应用, 在我国北京同步辐射装置上也建立了 SR-TXRF 方法并对用户开放[59].

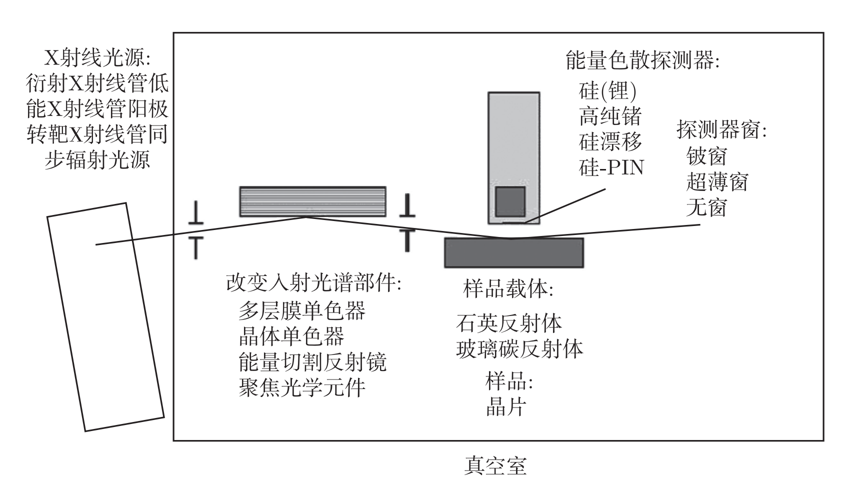
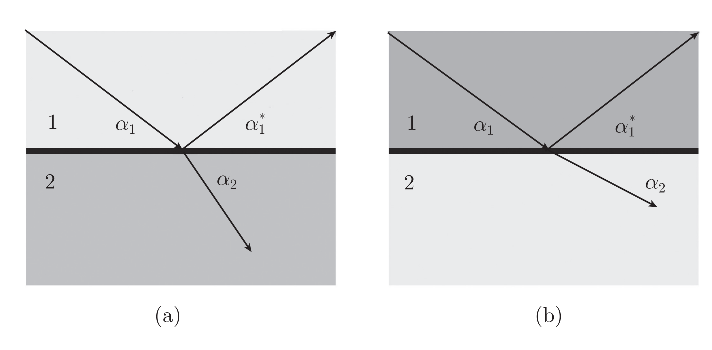


图 10.18　TXRF 分析装置简图[58]

10.3.2　TXRF 理论

1. X 射线全反射现象

波长为 λ 的平行 X 射线光子在均匀介质中沿直线传播, 遇到另一介质的平整边界面时方向发生偏离, 一部分被反射进第一种介质, 一部分被折射进第二介质, 入射束和折射束遵守斯涅耳 (Snell) 定律. 如图 10.19 所示.



(a)　(b)

图 10.19　两种介质界面处的入射束、反射束和折射束示意图

(a) 介质 1 的折射指数小于介质 2($n_1 < n_2$); (b) 介质 1 的折射指数大于介质 2($n_1 > n_2$); $\alpha_1 = \alpha_1^*$

折射指数 n, 可以从洛伦兹理论得到. 真空中 $n_{\text{vac}} = 1$. 考虑到吸收, n 通常用复数表示

$$n = 1 - \delta - \mathrm{i}\beta \tag{10.10}$$

式中, 虚数部分 β 为 X 射线衰减因子, 用式 (10.11) 表示 (μ/ρ 为质量衰减系数):

$$\beta = \frac{\lambda}{4\pi}\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho \tag{10.11}$$

对于 X 射线, f 等于原子序数 Z, 如果不考虑有关吸收边的修正项

$$\delta = \frac{N_{\text{A}}}{2\pi} r_{\text{e}} \rho \frac{Z}{A} \lambda^2 \tag{10.12}$$

式中, N_{A} 为阿伏伽德罗常量; r_{e} 为经典电子半径; ρ 为对应元素密度; A 为原子量; λ 为入射 X 射线波长. 对于 X 射线, δ 大多在 10^{-6} 量级, β 比 δ 还要小.

如果 $n_1 < n_2$ (介质 2 称为光密介质, 介质 1 称为光疏介质), 由斯涅耳定律得到 $\alpha_2 > \alpha_1$, 图 10.19 中折射光束远离边界面; 如果 $n_1 > n_2$, 那么 $\alpha_2 < \alpha_1$, 折射光束靠近边界面. 在 $n_1 > n_2$ 时, 如果 α_1 足够小, 可能出现 $\alpha_2 = 0$ 的情况, 这时的入射角称为临界角, 表示为

$$\alpha_{\text{crit}} \approx \sqrt{2\delta} \approx \frac{1.65}{E}\sqrt{\frac{Z}{A}\rho} \tag{10.13}$$

这时, 折射光束消失, 界面像一面理想的镜子将入射 X 射线完全反射入介质 1 中, 这种现象称为全反射. 在入射光子能量一定的情况下, 全反射临界角 α_{crit} 是一个物质常数的函数. 如果 $n_1 < n_2$, 那么 $\alpha_2 > \alpha_1$, 不管 α_1 有多小, α_2 永远不可能等于 0, 这种情况下不可能发生全反射.

2. X 射线全反射的特点

平行 X 射线从光密介质入射到具有平整表面 (或界面) 的光疏介质时, 当 X 射线的入射角小于全反射临界角时, 会发生 X 射线全反射. 全反射发生有如下特点.

(1) X 射线反射率R：在全反射发生时, 反射率 R 接近于 100%(图 10.20).

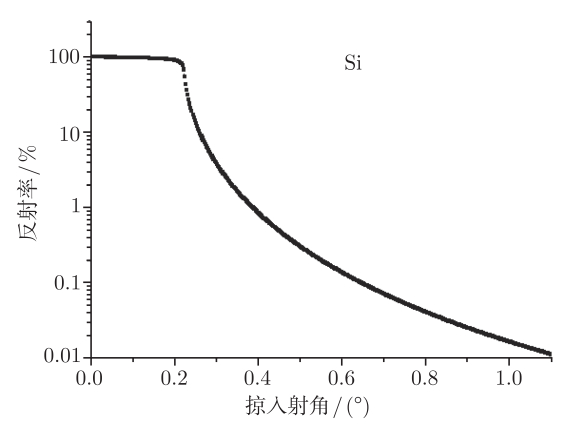


图 10.20 抛光 Si 晶片的反射率随 X 射线入射角度的变化. 在 Si 的全反射临界角 0.22° 附近, 反射率发生急剧的变化. 入射光为 CuKα, $E = 8.047$keV

(2) X 射线穿透深度 Z_n：在全反射发生时, Z_n 只有几个纳米 (图 10.21). 根据量子力学的概率密度函数理论, 只有很少量的 X 射线光子穿透了基体, 由此带来的本底散射大大减小. 通常情况下散射本底能降低几百倍.

在入射角远小于临界角时, z_n 只有几个纳米, 与入射光能量无关, 是个材料常数, 称为最小穿透深度

$$z_0 \cong 3.424\sqrt{\frac{A}{Z}\frac{1}{\rho}} \tag{10.14}$$

发生 X 射线全反射的表面上方形成驻波场：波长相同的两束或多束单色 X 射线在不同一方向传播时若有固定的相位差, 会发生显著的干涉现象, 在全反射发生的表面上方形成 X 射线驻波场, 如图 10.22 所示[60].

基体上方驻波场强度和基体中的耗散波强度都可以用基本光学理论 (特别是菲涅耳关系式) 推导出来[61]. 假设基体的反射率小于 100%, Bedzyk 推导出了驻波

场强度的一般性公式[62].

$$I_{\text{int}}(\alpha, z) = I_0 \left[1 + R(\alpha) + 2\sqrt{R(\alpha)}\cos(2k_0\alpha z - \phi)\right] \tag{10.15}$$

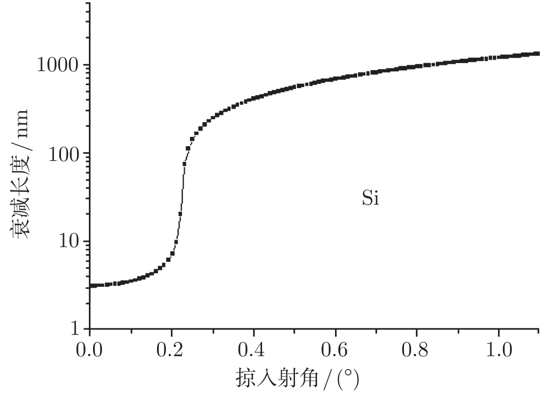


图 10.21 X 射线在抛光 Si 晶片中的穿透深度随入射角度的变化, 在 Si 的全反射临界角 0.22° 附近, 穿透深度发生急剧的变化. 入射光为 CuKα, $E = 8.047$keV

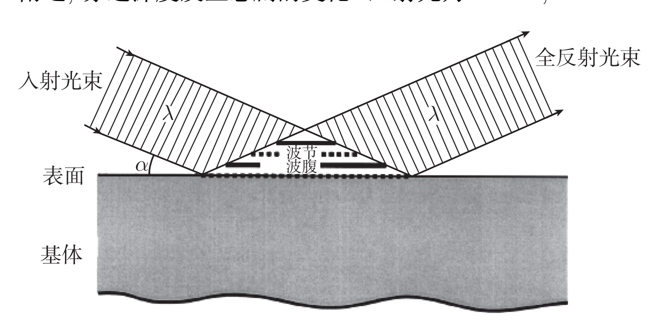


图 10.22 平整基体表面发生 X 射线全反射时, 在表面上方会形成驻波[60]

由式 (10.15) 可以看出, 驻波场强度与 α 和 z 有关. 在 α 固定的情况下, ϕ 不变, I_{int} 只是距基体表面高度 z 的周期函数, 其周期为 $\lambda/(4\alpha)$. I_{int} 的最大值和最小值代表驻波的波腹和波节. 波腹面和波节面平行基体表面, 其间距为 $\lambda/(2\alpha)$. 在全反射条件下, R 几乎可以达到 100%, 那么驻波强度的极大值和极小值分别为

$$I_{\max} = 4I_0, \quad I_{\min} = 0 \tag{10.16}$$

从普遍意义上来讲, 空气或真空只是一种一般性的光密介质. 当 X 射线从光密介质入射到光疏介质界面时, 都会发生 X 射线的全反射. 在全反射临界角附近, 入射光束和反射光束发生干涉, 形成波节面和波腹面平行于样品表面或界面的驻波场, 位于驻波场中的原子被激发, 发出的特征 X 射线荧光强度被驻波场调制. 在入射 X 射线的角度远大于全反射临界角后, 这种调制作用明显减弱, 并逐渐消失.

有关 TXRF 的理论可以参见 Klockenkämper 的专著[63], 以及 de Boer[64]、Weisbrod 等[65]、Knoth 等[66]、Bedzyk 等[62]、Hellin 等[67]、Krämer 等[68] 以及 von Bohlen 等[69] 有关论文.

10.3.3 SR-TXRF 分析方法及其特点

同步辐射光源具有高通量、高度准直、能量连续可调、宽能谱、线偏振等优异的特点, 非常适合于 TXRF 分析, 极大提升了 TXRF 的探测极限, 拓展了 TXRF 的应用领域.

(1) **高通量、高度准直**: 通常 SR-TXRF 分析中采用的光源有弯铁 (BM)、扭摆器和波荡器, 具有 X 射线管无法相比的通量, 如图 10.8 所示. SR-TXRF 可以用来测定多种样品中的痕量元素, 如低于纳克/克浓度的环境、医学及半导体工业样品等. SR-TXRF 只需微升或纳克量级的样品量, 非常适合于微量样品. 用多层膜单色器, 对于中原子序数的原子, 已经获得了飞克量级的探测极限. 国际上, SR-TXRF 广泛开展于多个类型的电子储存环上. 其中 SSRL、BESSY 以及 HASYLAB 还专门设计了晶片分析的 SR-TXRF 光束线站, 其中 Na 的探测极限可以达到 80fg, Ni 的探测极限可以达到 8fg. 另外, 同步辐射光源的高通量, 使得波散 TXRF 分析成为可能.

(2) **能量连续可调**: 采用不同的束线及光学元件, 可以获得不同能量区间连续可调的单色光. 在全反射条件下进行微量或低浓度样品的近边吸收谱 (XANES) 采集, 以获取元素的化学态及电子结构信息, 这种方法称为 TXRF-XANES 或者 TXRF-XAFS. 还可以采用恰好大于待测元素或者小于浓度较高的基体元素吸收边的激发能量, 或者采用多层膜单色器, 以提高激发效率或激发光子通量, 实现更低的探测极限.

(3) **宽能谱**: 同步辐射光源具有宽的能谱, 可以覆盖从红外到硬 X 射线波段. 采用真空室以及超薄窗的软 X 射线 TXRF, 可以进行轻元素的探测.

(4) **线偏振**: 在电子轨道平面天然线偏振. 在 SR-TXRF 分析中, 将探测器轴置于轨道平面内, 可以最大程度地利用极化效应, 降低散射本底, 提高信噪比.

XRF 光谱分析的探测极限也可以表示为

$$\mathrm{DL} = 3\frac{\sqrt{N_\mathrm{B}}}{N_x}C_x = 3\frac{\sqrt{I_\mathrm{B}}}{\sqrt{t}}\frac{1}{S} \tag{10.17}$$

式中, N_B 为某元素 x 一个荧光峰的背底计数; N_x 和 C_x 分别为元素荧光计数和其表面浓度; I_B 为背底强度; S 为灵敏度因子 (N_x/C_x); t 为测量时间. 从式 (10.17) 可以看出, 提高探测灵敏度、降低背底强度、增加测量时间就可以降低探测极限.

1. 采用同步辐射光源及相关技术, 可以提高 TXRF 分析的探测灵敏度, 降低探测极限

(1) 同步辐射常见的三种光源：弯铁光源、扭摆器光源和波荡器光源. 同步辐射光沿弯转磁铁内电子轨道的切线方向发射出来, 它的性质由储存环电子能量和弯铁半径决定. 扭摆器和波荡器光源通常称为插入件, 放置在电子储存环的直线节, 使电子产生横向的振荡, 辐射出更强更亮的同步辐射光. 扭摆器由储存环直线节上周期排列的磁铁组成, 其光源强度相当于 $2N$ 个弯铁光源的叠加, N 为磁铁周期个数. 扭摆器光源的光谱与相同磁场强度的弯铁有着相同的光谱分布, 强度是单个弯铁的 $2N$ 倍. 如果一个电子在 N 个磁铁周期中的 $2N$ 次振荡相干, 则会辐射出亮度超过 N^2 倍的同步辐射光, 干涉效应使得其光谱出现一系列由谐波组成的尖峰, 具有准单色的特点, 这种光源就是波荡器光源. 与弯铁和扭摆器光源相比, 扭摆器光源在许多方面具有优势, 非常适合于 TXRF 分析. 采用同步辐射光源, 可以得到更高的强度和亮度, 极大地提高元素荧光光子数 (N_x), 获得更低的探测极限.

(2) 在 SR-TXRF 分析中, 为了获得更高的光子通量、提高多元素分析的探测灵敏度, 经常采用白光或准单色光. 高能截断反射镜和多层膜单色器是用来选择白光激发能区或获得准单色光的, 并兼顾了本底信号的降低. 波荡器光源具有准单色光特性, 具有很高的亮度, 可以直接用于 SR-TXRF.

(3) 同步辐射光源的光束线通常还会采用准直镜、聚焦镜的光学元件以获得更小的光斑尺寸, 提高光通密度, 进而提高探测灵敏度. 同时, 准直镜和聚焦镜还起到能量截断作用, 截断高能或低能的高次谐波, 降低了散射背底.

(4) 在 SR-TXRF 分析中, 为了提高激发效率, 经常采用白光, 这时需要使用专门的能量截断器 ——X 射线反射镜来截断白光中的高能部分, 以降低散射背底; 有时候会使用吸收片改变入射白光光谱分布特征.

(5) 另外, 将激发能量调至稍高于元素吸收边 (并尽量低于带来散射背底的元素吸收边之前) 可以大大提高 SR-TXRF 的探测灵敏度; 采用 K 吸收边, 可以获得更高的荧光产率从而提高探测灵敏度.

(6) 小面积探测器应尽量贴近样品, 以提高探测立体角, 或者采用多元固体探测器, 这些都可以大大提高 SR-TXRF 的探测灵敏度. 应尽量采用高能量分辨、高计数率、大面积的高性能探测器以提高探测效率, 降低探测极限.

2. 采用同步辐射光源及相关技术, 可以降低散射背底强度, 降低探测极限

(1) 利用线性极化的同步辐射光源, 可以显著降低来自样品的散射背底, 降低探测极限. 将单色器的轴置于轨道平面可以最大化地利用同步辐射的极化效应, 如图 10.23(a)[70]. 但这种光路并不是荧光探测的最优选择, 因为荧光信号要进入探测器需要在样品中经过较长的路径, 造成样品的自吸收效应, 带来定量计算的误差.

另外, 这种光路的探测立体角很小, 效率较低. 图 10.23(b) 所示光路激发效率很低, 大量极化平面内的光子被准直狭缝挡掉了; 但是这种光路的探测效率很高, 因为探测器可以贴近样品, 获得较大的探测立体角. 图 10.23(c) 可以获得最理想的激发和探测效率, 却完全不能利用极化效应; 但是, 由于全反射条件下来自基体的散射很小, 并且样品为微量或痕量, 来自样品的散射可以忽略, 因此这种光路可以获得较好的信噪比, 降低探测极限.

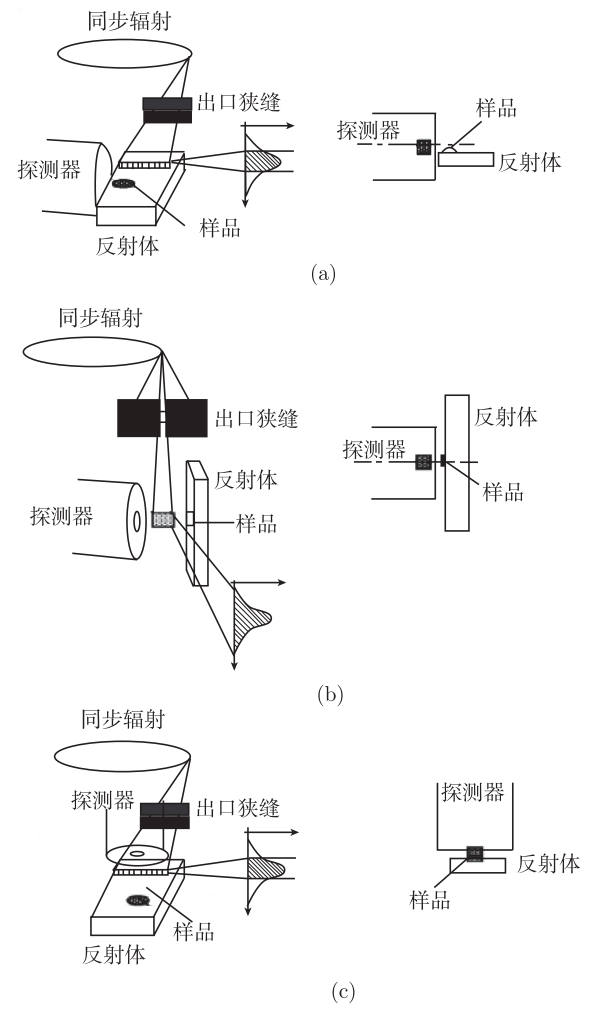


图 10.23 SR-TXRF 分析中样品、探测器相对入射光的三种几何位置[70]

(2) 同步辐射光源具有高度准直性, 是 X 射线全反射发生的理想条件. 因此, SR-TXRF 具有更低的探测极限.

(3) 采用单色光可以降低散射背底, 降低探测极限. 因为只有单一能量的 X 射线光子被散射. 在硬 X 射线波段, 通常采用双晶单色器, 而在软 X 射线波段采用平面光栅; 两种单色器的能量分辨较高, 可以进行全反射条件的吸收谱测量. 多层膜单色器有较宽的能量带宽, 可以获得较高的光子通量, 同时兼顾了单色化以降低背底, 因此采用多层膜单色器可以获得较高的探测极限.

(4) 在 SR-TXRF 分析中, 为了降低由入射单色光带来的散射背底, 通常在能散探测器前加一个一定厚度的滤波片, 利用滤波片元素吸收系数在其吸收边前和边后的较大差异, 滤去入射光的弹性和非弹性散射峰.

(5) 相比常用的能量色散探测器, 采用波长色散探测荧光, 可以提高能量分辨率 20 倍以上, 有效降低散射背底的低能拖尾, 大大提高探测极限.

(6) 将实验环境置于真空状态, 并采用超薄窗或无窗探测器, 可以减少空气或窗对 X 射线荧光信号的散射和吸收, 可以进行对轻元素的分析.

10.3.4 SR-TXRF 的最新进展及展望

SR-TXRF 成功结合了同步辐射光源和 TXRF 的固有优势, 在样品量极少并且使用多层膜单色器的情况下可以给出飞克量级的探测极限, 采用晶体单色器或平面光栅单色器还可以进行 XAFS 测量以获得微量痕量元素的化学态信息 (氧化态、化合价、键长等局域结构信息). 目前, 国际上已有多个同步辐射装置给用户提供了 SR-TXRF 方法. 如 Hasylab、ANKA 和 LNLS 提供化学分析, BESSY 的 PTB 平面光栅光束线站和 SSRL 相关线站开展了晶片表面分析, 还有一些同步辐射装置也在开展 SR-TXRF 方法的尝试. SR-TXRF 应用范围从晶片表面分析的工业领域、材料科学、环境科学直到医学和临床、艺术品考古及法医鉴定等.

SR-TXRF 和其他方法的结合是其发展的一个趋势. 例如, SR-TXRF 和 XAFS 的结合产生了一种新的分析方法 TXRF-NEXAFS, 可以对晶片表面元素的浓度和化学态进行分析; SR-TXRF 和 XRR(X-ray reflectiviry) 结合, 是一种理想的薄膜多层膜材料微结构分析的有力工具, XRR 可以准确地测量薄膜的厚度和密度, TXRF 可以得到薄膜的成分, 两者相结合可以给出薄膜的多层结构信息[71~73].

为了获得更好的探测效率和更高的探测极限, SR-TXRF 分析的另一个趋势是使用能量分辨好、计数率更高的探测器, 如 Si 漂移探测器 (SDD) 或多元固体探测器. SDD 具有免液氮、质量轻、可以任意放置、计数率高、能量分辨高等特点, 正在逐渐取代 Si(Li) 探测器. 多元固体探测器既获得了大的接收角, 具有高的计数率, 又保证了基本不变的能量分辨.

采用性能更好的插入件, 提高光源的亮度和强度, 同样可以提高 SR-TXRF 的探测灵敏度和探测效率. 未来或许也可以尝试在自由电子激光上开展 TXRF 分析.

10.3.5 SR-TXRF 实验装置及应用简介

SR-TXRF 装置很容易在同步辐射的多种类型的光束线上建立起来. 从激发能量角度可以分为软 X 射线波段和硬 X 射线波段两类, 这两类能区的 SR-TXRF 分析从光源到单色器以及探测器等部件都有显著的差异, 因此本节选取 SSRL 和 BESSY 的两条 SR-TXRF 专用光束线站, 选取 TXRF 分析最成功的范例——半导体晶片污染检测, 分别对软 X 射线和硬 X 射线 SR-TXRF 方法予以介绍.

TXRF 在工业中应用的真正突破是其非常适合 Si 晶片表面污染检测. TXRF 测量晶片表面污染的优势在于可以通过移动晶片实现其表面的无损逐点污染分析, 而且可以在线分析. 半导体行业小型化趋势要求在单位面积的芯片上能够集成更多的器件, 进而要求金属污染原子浓度降低. 芯片的表面金属污染与其处理及制作过程有着直接的相关性, 即使极低浓度的分散金属原子 (包括 Na、Al、Ca、Fe、Ni、Cu 和 Zn 等) 同样会造成原子尺度的缺陷导致漏电流、栅极绝缘层击穿以及较差的门限电压, 所有这些问题都会导致器件失效或者可靠性降低等问题. 如何测量这种极低浓度的污染元素是发展去除这些污染元素的关键. 1997 年, 美国半导体工业联盟撰写的国家半导体技术蓝图 (national technology roadmap for semiconductors, NTRS) 中要求过渡金属的探测灵敏度必须小于 5×10^8 个原子/cm^2 [74]. 现今 200mm 晶片上 0.25 mm 的特征尺寸可以容忍的过渡金属原子污染的个数为 $2\sim5\times10^{10}$ 个原子/cm. 对轻元素 Al 和 Na 的探测极限要求分别为 1.5×10^9 个原子/cm^2 和 2×10^{-8} 个原子/cm^2(2009 年). 常规光源 TXRF 分析已经接近其极限了[75], 必须采用更强更亮的同步辐射光源才能满足污染元素 TXRF 对探测极限的要求. SR-TXRF 的工业应用要求光源亮度高、有适合的探测器、小型超净样品室、自动测量与分析软件, 这些和高探测灵敏同等重要.

1. SSRL 光源 BL6-2 的 SR-TXRF 分析装置及应用

表 10.1 BL 6-2 光束线站主要性能指标

光源	54 极, 1.0T 扭摆器
M_0	柱面压弯镜, 石英晶体, Pt 镀层 半径 1500m (可调) 掠入射角: 3.7mrad 截止能量: 22 keV
单色器	高通量双多层膜单色器
能量范围	2 050~20 000eV 聚焦 (M_0)
水平接收角	0~2.3mrad 聚焦 (M_0)
光斑尺寸	0.5mm×4.0mm 聚焦 (M_0)

Stanford Synchrotron Radiation Laboratory (SSRL) 专门建立了一条用于检测

实际生产中带来的 Si 片表面金属痕量污染的 TXRF 光束线 ——BL6-2, 主要性能参数见表 10.1. 最初这个项目直接与 Intel 和 HP 的科学家合作, 后拓展到半导体材料联盟会员公司 (Sematech member companies) 及其他一些实验室, 如 AMD, Applied Materials, Atominstitut, Balazs Analytical Labs, Charles Evans and Associates, DEC, Dow Chemical,IBM, Komatsu, Lucent, MIT, Motorola, National Instruments, Rigaku, Sandia National Laboratory, Stanford University, Texas Instruments, Wacker and Waseda University, 旨在发展一种可以用于整个晶片 (最大可达 200mm) 金属元素污染分析, 探测极限好于 10^8 个原子/cm^2. 20 世纪 90 年代末, 这个目标已经在日常情况下实现. 最近这条用于大尺寸圆晶 TXRF 分析的实验站被改为小样品和非规则样品的 TXRF 分析, 如 NASA 的宇宙尘埃、LIGO(激光干涉引力波观测) 光学系统的表面污染、基体表面纳米催化颗粒的探测等.

SSRL (stanford synchrotron radiation laboratory) 的 BL6.2 光束线站的光源是一个 54 极扭摆器光源, 特征能量为 11keV, 位于升级后的 SPEAR3 三代环上, 如图 10.24 所示. 聚焦镜基体为 Si, 镀层为 Pt, 截止能量为 22keV, 采用柱面压弯, 水平放置, 对横向和纵向两个方向进行聚焦. 单色器采用 Mo/B_4C 双多层膜单色器, 提供宽带准单色光, 且不改变出射 X 射线的方向. 半导体探测器与 Si 片的光学几何采用如图 10.23(b) 所示的安排, 探测器水平放置于极化轨道平面内, Si 片垂直放置. 这种几何的好处是接收角大, 散射背底低. 在 SSRL 装置 (SPEAR2 环) 进行的非人为污染的 Si 片表面污染 SR-TXRF 分析[76], 测量时间为 20.4h, Ni 的探测极限为 1.2×10^7 个原子/cm^2, 在测量时间 1000s 下 Ni 的探测极限为 8.9×10^7 个原子/cm^2. 升级后的 SPEAR3 环是 SPEAR2 环通量的 45 倍, 探测极限可以提高 6.7 倍, 因此, 在标准测量时间 1000s 下 Ni 的探测极限可以达到 1.2×10^7 个原子/cm^2. 但是, 要想达到这个探测极限需要 500kHz 或者更高计数率的能散探测器, 同时满足能量分辨好于 200eV, 参见图 10.25.

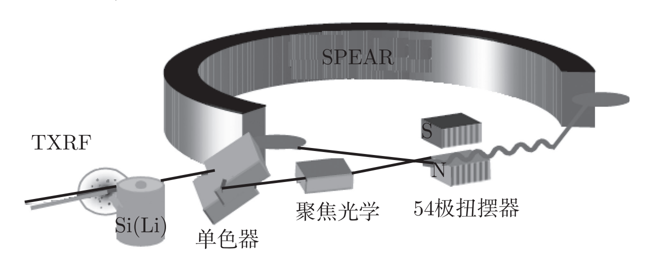


图 10.24 SSRL 光源 Beamline 6-2 SR-TXRF 装置示意图

Beamline 6-2 的单色器可以切换为双晶单色器, 通过双晶单色器在元素吸收边附近的连续扫描, 就可以得到晶片表面污染元素的吸收谱, 进而获得元素化学态等结构信息. 如图 10.26 所示[76], 将 Si 片浸入 2%HF+1000ppb Cu 溶液中人为污染,

其表面 Cu 原子浓度约为 6×10^{13} 个原子/cm², 点线为其近边吸收谱 (XANES), 实线为 Cu 金属箔片标样的近边吸收谱. 污染元素 Cu 的 XANES 谱特征和 Cu 标样相比除了有一个 0.35eV 的偏移外几乎完全相同. 这说明 Si 片表面的 Cu 原子以团簇形式存在, 表现出金属特征.

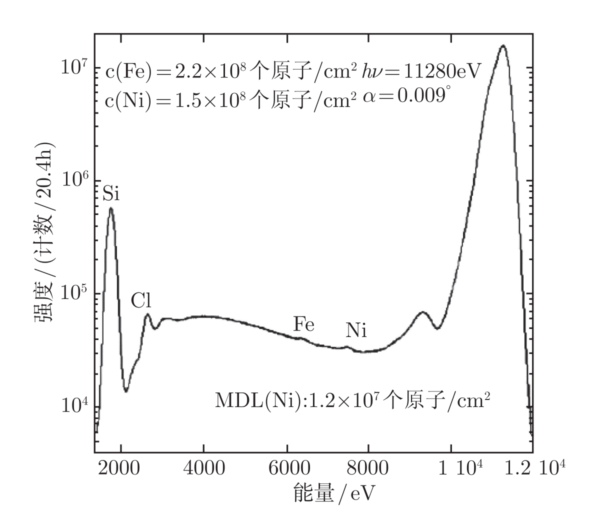


图 10.25 在 SSRL 装置 (SPEAR2 环) 进行的非人为污染的 Si 片表面污染 SR-TXRF 分析谱图. 测量时间为 20.4h, Ni 的探测极限为 1.2×10^{7} 个原子/cm², 在测量时间 1000s 下 Ni 的探测极限为 8.9×10^{7} 个原子/cm²

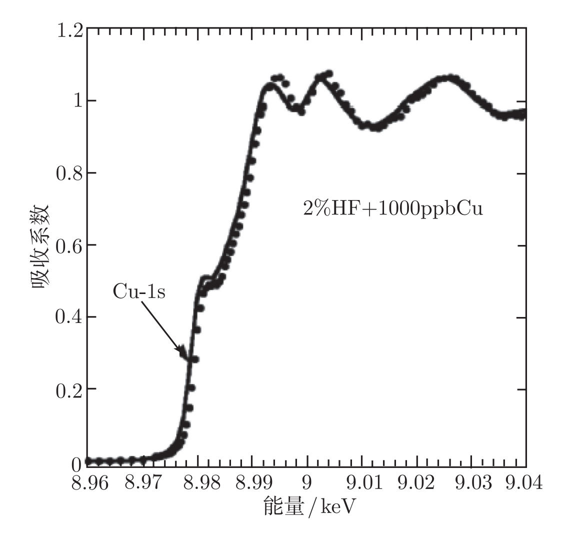


图 10.26 将 Si 片浸入 2%HF+1000ppb 的 Cu 溶液中人为污染

点线为其近边吸收谱 (XANES); 实线为 Cu 金属箔片标样的近边吸收谱[76]

2. BESSY Ⅱ 光源 PTB 的 SR-TXRF 分析装置及应用.

BESSY Ⅱ位于德国柏林, 储存环电子能量为 1.7GeV, 是一个软 X 射线同步辐射装置. 波荡器光源辐射出高通量的极化光子, 能量范围从 VUV 到软 X 射线波段, 特别适合轻元素的分析, 从能区及可分析元素的范围看, 与 SSRL 和 ESRF 光源的 TXRF 分析形成了很好的互补.

PTB 的 PGM(plane grating monochromator) 光束线是一个波荡器光源, 主要用于软 X 射线的 TXRF 方法及应用研究, 可以对 Si 片表面的轻元素污染进行定量分析, 如图 10.27 所示. M_1 是一个柱面压弯镜, 对插入件光源在横向和纵向进行准直. 单色器由一个平面镜 M_2 和一个平面光栅组成. M_3 是一个水平放置的偏转柱面镜, 沿垂直方向将衍射光聚焦到出口狭缝. M_4 是另一个柱面压弯镜, 将光束在水平和垂直方向再聚焦到样品点. 为了单色器快速扫描能量的方便, 有时候需要调节波荡器的参数使其工作在扭摆器模式下. 光束线性能指标见表 10.2.

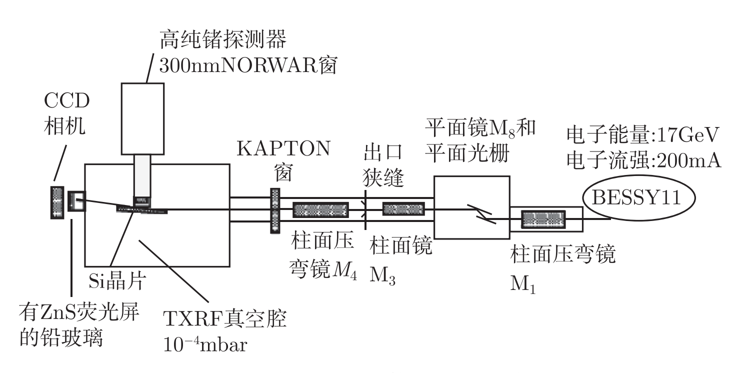


图 10.27 BESSY 光源的 TXRF 装置 (PTB 的 PGM beamline)

表 10.2 PGM 光束线站主要性能指标

光源	波荡器
M_0	柱面压弯镜, 石英晶体, Pt 镀层 半径: 1500 m (可调) 掠入射角: 3.7mrad 截止能量: 22 keV
单色器	平面光栅单色器
能量分辨	$E/\Delta E$: 1000~9000
能量范围	0.03~1.9 keV
光斑尺寸	0.5mm×4.0mm 聚焦 (M_0)

相比元素序号中等的元素, 如过渡金属、低原子序数的元素 K 系荧光激发有

一定的不利之处. 荧光产额随原子的降低迅速降低; 低原子序数荧光由于铍窗和空气等传播路径上的吸收导致其探测效率较低; 另外, 相邻低原子序数元素的 K 系荧光以及低原子序数元素的 K 系荧光会和中等原子序数的 L 系荧光谱线都会交叠在一起难以分开.

PGM 光束线站最早就与 ATI 和半导体公司 Siltron 合作采用 SR-TXRF 方法探测晶片中的轻元素[77,78], 如 C、N、Na、Mg 和 Al 等, 当时得到的绝对探测极限为 0.3~1.3pg(1000s). 为了半导体工业的应用, PTB 对其设备进行了升级, 目前可以直接对 200mm 和 300mm 的圆晶进行表面污染元素分析, 对 Na 的探测极限可以达到 100fg[79], 参见图 10.28 和图 10.29.

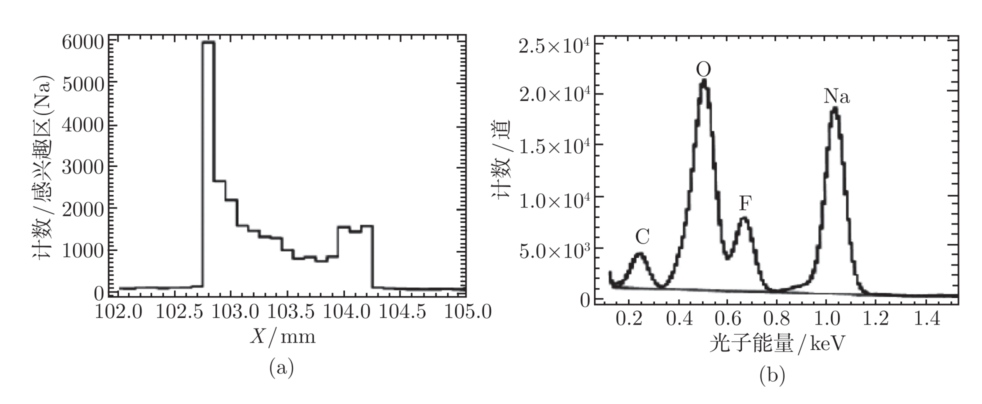


图 10.28　将含有 500pgNa 的 100:l 溶液滴在 200mmSi 晶片上, 干了之后用 SR-TXRF 测量其分布及含量

(a) Na 的横向分布 (测量时间 10s); (b) Na 含量最高位置的荧光谱 (测量时间 100s)

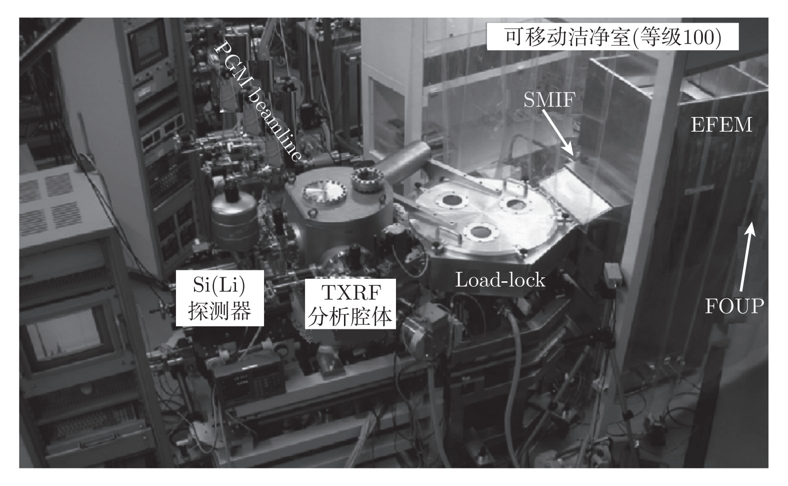


图 10.29　PTB 的 200mm 和 300mm 晶片 SR-TXRF 分析实验站布局[79]

有机污染物在 Si 晶片生产及其质量控制中逐渐扮演要的角色. NEXAFS(near-edge X-ray absorption fine structure) 和 SR-TXRF 相结合可以表征低原子序数有机污染物的种类. PGM 光束线站具有足够的光子通量和能量分辨率, 并且能量连续可调, 非常适合 TXRF-NEXAFS 实验, PTB 开始实验之初就开展了对有机污染物 C、N、O 等元素 K 边吸收谱的测量[79,80], 如图 10.30 所示.

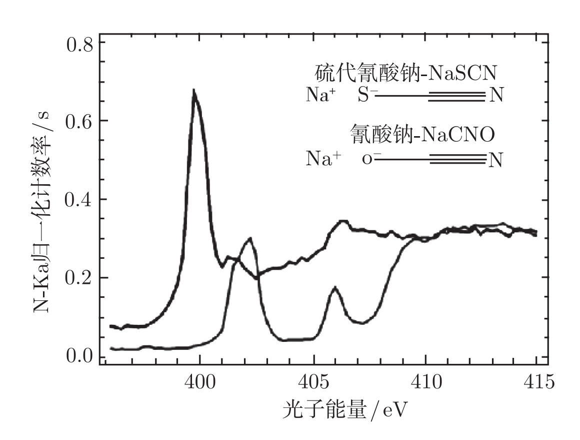


图 10.30 在 200mmSi 片上滴了 500pg 不同 N 的化合物, 谱图为 N 的 K 吸收边 TXRF-NEXAFS 谱

10.3.6 实验数据分析

SR-TXRF 数据分析包括两类: 一类为在小于全反射临界角的某一固定角度下进行的微量痕量元素分析, 一类为在全反射临界角附件进行连续扫描的表面及薄膜元素深度分布分析(也称其为 GI-XRF), 如图 10.31 所示.

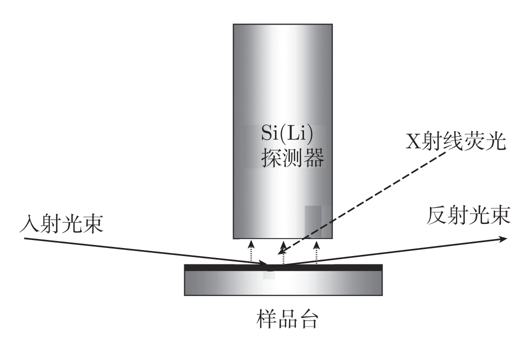


图 10.31 GI-XRF 分析示意图

在全反射几何下, TXRF 分析可以忽略基体效应, 因此, TXRF 的定量计算比 XRF 容易. SR-TXRF 的多元素定量分析可以用添加内标元素 (样品中不含的元素)

的方法得到

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{I_{\text{int}}/S_{\text{int}}} \frac{m_{\text{int}}}{m_{\text{sample}}} \tag{10.18}$$

式中, C_x 为待测元素含量; I_x 为待测元素荧光强度; S_x 为待测元素相对灵敏度因子; I_{int} 为内标元素荧光强度; S_{int} 为内标元素相对灵敏度因子; m_{int} 为内标元素质量; m_{sample} 为待测样品质量. 样品通常需要的量非常少, 放置在可以产生全反射的平整基体上, 如抛光晶片或者平整的有机玻璃基片. 入射 X 射线可以是单色光、准单色光或白光, 但要求是平行光或准平行光. 在进行 TXRF-NEXAFS 测量时要求是单色光.

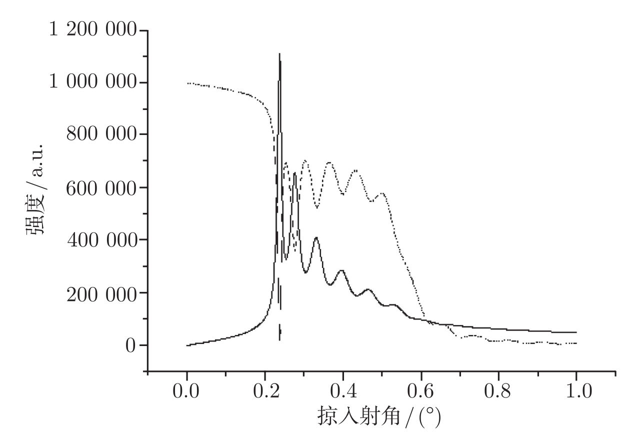


图 10.32 Au(基底)/Si(50nm) 薄膜的 XRR 曲线 (-----) 和 Si Kα 的 GI-XRF(—) 曲线 (理论计算) , 入射 X 射线波长 (Cu Kα_1)1.541Å

对于薄膜及表面样品, 入射 X 射线需要在全反射临界角附近连续扫描, X 射线穿透深度随入射角的变化而变化, 透射进厚基体的 X 射线形成耗散波随深度以指数形式衰减; 透射进薄膜或多层膜的 X 射线与反射的 X 射线发生干涉, 形成不均匀的驻波场, 使薄膜多层膜不同深度处的组成元素得到不同强度的 X 射线的激发; 随着入射角度的改变, 驻波场强度分布随之改变, GI-XRF 曲线出现类似于 X 射线反射曲线 (XRR) 的振荡 (只不过变化趋势相反), 见图 10.32[73]. 决定干涉效应的因素为薄膜结构, 如层数、厚度、密度、组成元素及分布、表面界面粗糙度等. 通过分析 X 射线荧光强度随掠入射角的变化, 并对其进行理论拟合计算, 可以获取薄膜的结构信息. 需要强调的是, GI-XRF 分析必须结合 XRR 分析, 这是因为, 虽然两种方法拟合计算所得到的都是薄膜成分、密度、厚度、表面界面粗糙度, 但是由于 XRR 探测的反射信号只是垂直膜面电子密度的函数, 不具有元素信息, 而 GI-XRF 的信号直接来自不同深度的元素的 X 射线荧光; XRR 对厚度、密度、表面界面粗糙度非常敏感, 并且 GI-XRF 则对元素信号非常灵敏, 因此将两者结合是一种薄膜

材料微结构分析的理想工具 [71~73].

2002 年, Awaji 在 SPring-8 第三代同步辐射装置的 BL16XU 光束线, 用波散探测方式, 成功完成了自旋阀结构的巨磁电阻 (GMR) 多层膜的 GI-XRF 实验; 结合 XRR, 薄膜中层状结构的分辨达到了几个埃的量级, 这个结果甚至超过了其他用于薄膜深度分布分析曾经获得的最好结果, 而且它还是一种无损分析[81].

GI-XRF 详细的理论计算参见 Kiessig[82]、Parratt[83]、Vidal 和 Vincent[84]、Born 和 Wolf[61] 给出的多层膜材料反射率的计算以及 Król 等[85] 和 de Boer[64,86,87] 等对多层膜材料的掠入射 X 射线荧光强度进行的计算, 这里不再详述.

10.4 同步辐射 XRF 相关三维分析方法

X 射线光子是不带电粒子, 具有很强的穿透性, 且不损伤样品 (与电子与质子等相比), 非常适合于三维无损分析. X 射线荧光具有元素特征, 结合同步辐射高通量、单色化、能量连续可调的特点, 使得 XRF 相关的三维分析方法 (three dimensional XRF, 3D XRF) 具有很高的物质成分及结构探测灵敏度. 近年来, 随着 X 射线光学及同步辐射技术的进步, X 射线荧光三维无损分析方法得到了极大的发展, 空间分辨在硬 X 射线波段已经达到了纳米分辨. 本节简单介绍一下 XRF 相关的几种三维分析方法, 只涉及非破坏性的三维 XRF 分析, 通过切片等破坏性方法结合二维面扫描实现的三维分析不在此介绍范围.

10.4.1 X 射线荧光 CT

X 射线断层扫描成像(CT) 能够给出几个微米空间分辨的三维结构像, 但这种成像却没有物质成分信息. 微束 X 射线荧光 CT[9~12](X-ray fluorescence computed micro-tomography, XFMCT) 是一种将传统的 X 射线荧光方法和计算机断层成像技术有机结合发展起来的分析技术. X 射线荧光 CT 通过测量元素的特征 X 射线荧光, 利用 CT 重构计算, 可以同时给出样品内部多种元素的三维分布, 不需要对样品进行破坏性的处理, 是众多研究三维无损分析领域的有力工具.

典型的 X 射线荧光微束 CT 的实验装置和实验过程如图 10.33 所示, 主要包括两个 X 射线强度探测器、X 射线荧光探测器 (Si(Li) 或 SDD 等)、样品台 (一维转动：转轴垂直于光束, 两维平动：方向垂直于光束) 以及数据处理系统. X 射线荧光 CT 入射光采用菲涅耳波带片、K-B 镜和 X 射线复合透镜 (CRL)[88~90] 等聚焦. 实验基本过程如下：首先, 同步光经单色器和微束装置后得到单色的 X 射线微束, 其次样品相对 X 射线微束沿某个方向平移扫描, 一次扫描过程结束后, 样品将沿圆弧旋转一个角度 (如每旋转 1°), 然后再重复平移扫描过程, 直至在整个 180° 圆周上扫描一遍, 扫描过程中样品被激发出的 X 射线荧光被荧光探测器所记录, 这样就

得到一组 XRF 能谱, 通过解 XRF 谱得到一组某元素的荧光强度数据即荧光强度的投影数据; 样品前后的两个 X 射线强度探测器, 用于测量透射 X 射线的投影数据 (用于 X 射线吸收修正). 最后把全部投影数据输入计算机, 计算机可以按照设计好的图像重构程序, 计算出探测平面的二维元素分布图像. 然后, 沿垂直于探测平面的方向平移样品, 重复以上步骤就可以得到第二个断层的二维元素分布. 多次进行以上步骤, 直至样品被完全扫描. 具体实例参见 10.2.3 节星际尘埃的 X 射线荧光三维断层扫描成像.

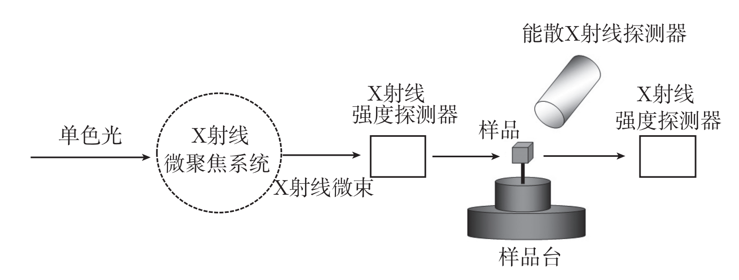


图 10.33　X 射线荧光微束 CT 的实验装置示意图

X 射线荧光微束 CT 是一种多元素的三维分布方法, 但扫描过程耗时, 且样品的辐照损伤会增强, 适合于静态研究. 另外, 由于出射的 X 射线荧光基体效应较强, 使得微束 X 射线荧光 CT 重构出的图像可能模糊, 分析样品的大小和种类受到限制. 目前 X 射线荧光 CT 的空间分辨为几个微米, 采用聚焦元件减小入射光斑和压电纳米电机提高扫描精度, 可以将荧光 CT 的空间分辨提高到亚微米甚至纳米量级.

10.4.2　X 射线荧光全场成像

X 射线荧光 CT是一种扫描模式的三维元素分析方法, X 射线荧光全场成像(X-ray fluorescence full-field imaging) 则是一种成像模式的三维元素分析方法[19,20,91~93]. X 射线荧光全场成像使用的物镜有 Wolter 镜[19,20] 和菲涅耳波带片[21] 等.

Wolter 镜[94] 是一种掠入射反射镜, 收集效率大, 空间分辨高, 无色差, 具有固定的焦距, 可以同时对多个元素的分布进行成像. 如图 10.34 所示, Wolter 镜放置于探测器和样品间, X 射线荧光经 Wolter 镜掠入射反射到 CCD 探测器, 在 CCD 上形成一个 X 射线照射区域元素分布的二维放大像, 因此只需要沿垂直于入射光方向的一维旋转, 再用重构计算就可以实现三维元素分布分析. 全场像的探测采用位置分辨的 CCD[19], 或者采用能量和位置均可分辨的 CCD 探测器[92]. 和常规 XRF 一样, CCD 探测器与入射光成 90° 角以降低散射背底. 在第三代插入件光源上, 入

射 X 射线常采用单色光, 而在弯铁光源常采用白光或准单色光以提高荧光强度. X 射线荧光全场成像实际上也是一种荧光 CT, 同样需要重构计算, 只不过它不需要三维的扫描, 分析过程速度更快, 是一种实时元素三维成像方法. 以前, 由于缺乏高强度的 X 射线光源及高效率的物镜, X 射线荧光全场成像较少使用; 近年来, 第三代同步辐射插入件光源的应用及高效物镜制造技术的进步, 促进了这种方法的快速发展.

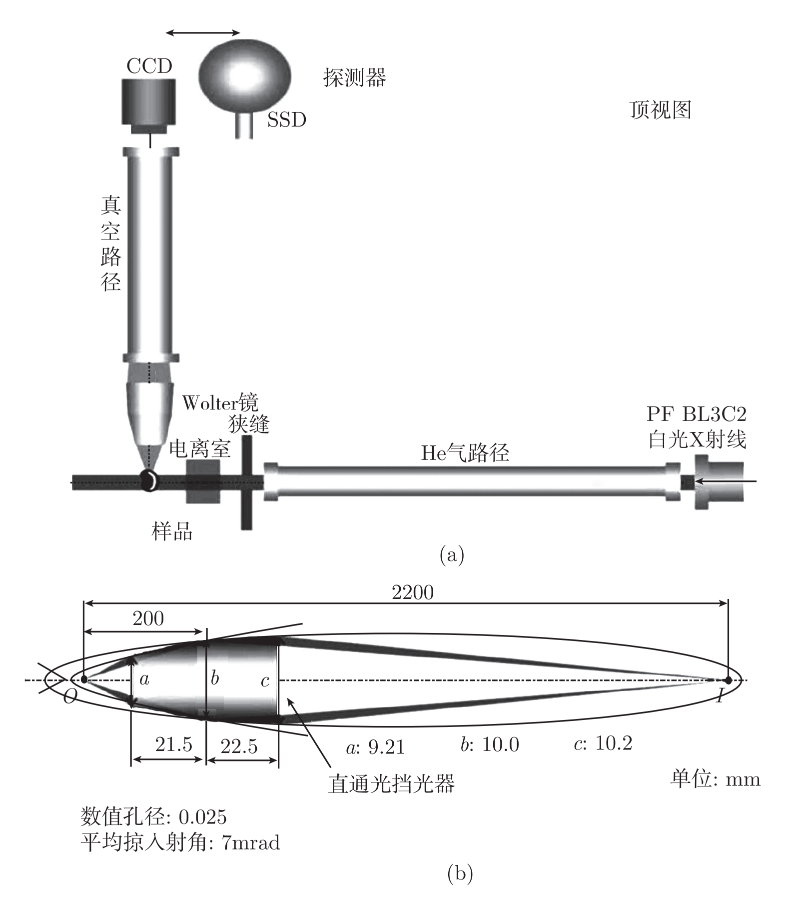


图 10.34　日本光子工厂 BL3C2 光束线站 X 射线荧光全场成像光学示意图 (a) 及实验中用到的 Wolter 镜的几何参数 (b)[92]

图 10.35[20](a) 由直径分别为 100μm 的 Fe、25μm 的 Cu 和 25μm 的 Ni 导线, 以及直径为 500μm 和 300μm 的石英毛细管构成的试验用样品. 图 10.35(b)~(d) 为试验用样品 3D 重构 X 射线荧光成像的最大强度投影像. 激发能量分别为 (b) 9.000 keV(大于 Cu 的 K 吸收边), (c) 8.343 keV(在 Cu 和 Ni 的 K 吸收边之间) 和 (d)

7.122 keV(在 Ni 和 Fe 的 K 吸收边之间). Cu 导线可以在图 10.34(b) 中看见, 而在图 10.34(c) 中看不见, 这是因为其激发能量低于 Cu 的 K 吸收边. 在图 10.34(d) 中只能看见 Fe 导线, 这是因为激发能量低于 Cu 和 Ni 的 K 吸收边, 高于 Fe 的 K 吸收边.

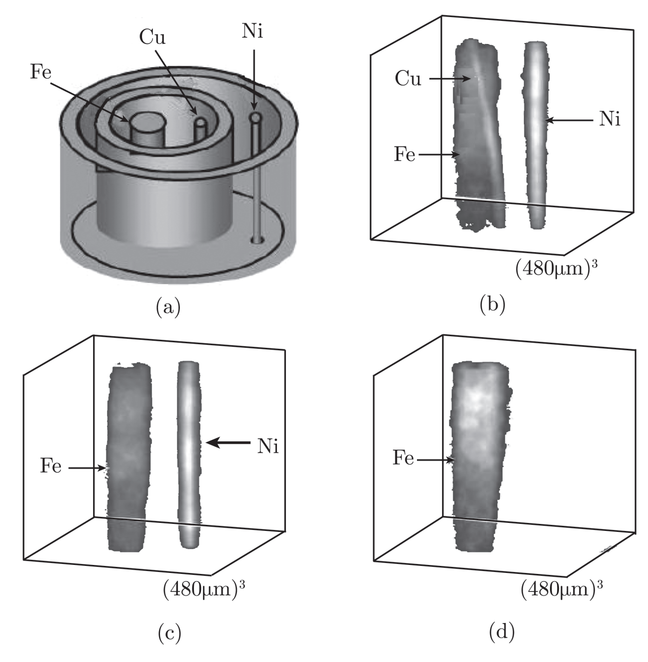


图 10.35　由直径分别为 100μm 的 Fe、25μm 的 Cu 和 25μm 的 Ni 导线, 以及直径为 500μm 和 300μm 的石英毛细管构成的试验用样品的 X 射线荧光全场成像[20]

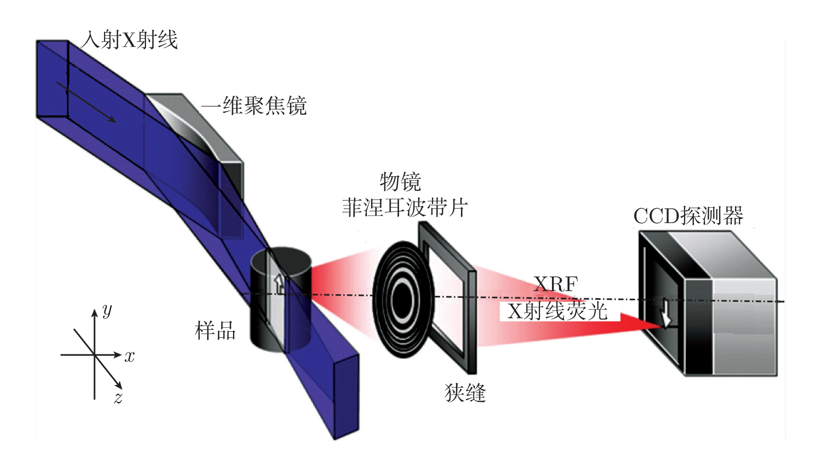


图 10.36　日本 SPring-8 光源的 37XU 光束线共聚焦全场 X 射线荧光显微成像示意图[21]

采用 FZP 进行 X 射线荧光全场成像, 一维聚焦的片状光束与样品形成的交叠区域激发出来的 X 射线荧光经过 FZP 衍射, 在 CCD 探测器上形成一个二维放大的像, 沿全场成像的光轴进行一维线性扫描, 无需重构计算就可以得到三维元素分布像, 这种方法称为 X 射线荧光共聚焦全场成像[21], 如图 10.36 所示, 这种 X 射线荧光全场成像的空间分辨为纳米量级. X 射线荧光共聚焦全场成像利用的是 FZP 的 X 射线衍射成像, 有色差, 焦距与所观察的 X 射线荧光能量相关, 因此不能同时对多个元素成像.

图 10.37 为南极陨石微颗粒的共聚焦全场 X 射线三维成像[21]. 图 10.37(a) 为正视图 $(y-z)$, 图 10.37 (b) 为侧视图 $(x-y)$, 图 10.37(c) 为顶视图 $(z-x)$. 此三维数据由 68 个断层像组成, 一维线性扫描间距为 0.75μm, 曝光时间 5s, 转化过的每个像素的大小为 0.725μm, 三维像素尺寸为 0.75μm$(x)\times$0.725μm$(y)\times$0.725μm(z), 陨石中 Fe 的亚微米非均匀结构非常清楚的显示出来. 测量的虚拟断层像的计数率为 0.1 光子数/(s·1 个像素), 与纯铁样品的计数率比较可知, 陨石的某些局部 Fe 含量为 100%.

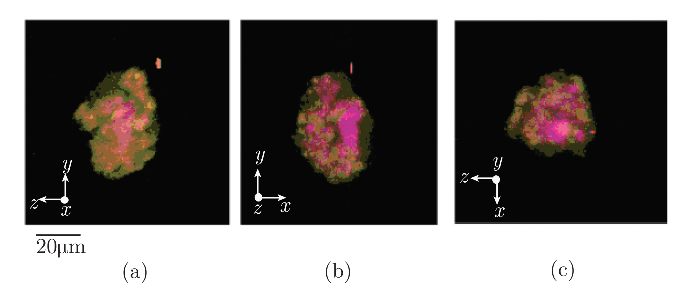


图 10.37　南极微小陨石中铁的共聚焦全场 X 射线三维分布着色像[21]

10.4.3　共聚焦 X 射线分析

常规微束 X 射线荧光 (μ-X-ray fluorescence, μ-XRF) 的空间分辨通常是指横向光斑尺寸的大小. 如果在探测方向不加以限制, 所有穿透范围内无论是荧光 X 射线还是散射 X 射线, 都有可能进入探测器, 探测到的信号并不具有深度分辨. 因此, 纵使通过对入射光的聚焦使横向分辨 (垂直于入射光方向) 达到几十个纳米, 其深度方向的信息 (沿入射 X 射线方向) 仍然是无法分辨的, 这样就掩盖了深度方向丰富的信息. 在探测端引入毛细管半会聚透镜, 解决了常规 μ-XRF 分析中深度信息无法分辨的问题, 并发展成为一种元素及化学态高空间分辨的、高探测灵敏的三维无损分析方法[13~18].

如图 10.38 所示, 当入射 X 射线的焦点与出射方向毛细管半会聚透镜的焦点交叠时, 只有交叠部分发出的 X 射线荧光能够进入探测器, 这种状态叫共聚焦, 交

叠部分叫共焦点, 探测器采用能量分辨固体探测器. 入射 X 射线可采用多种聚焦方式, 如 K-B 镜、毛细管半会聚透镜、整体毛细管透镜、X 射线复合透镜以及波带片等. 探测端则只能采用毛细管半会聚透镜或者单毛细管导管等.

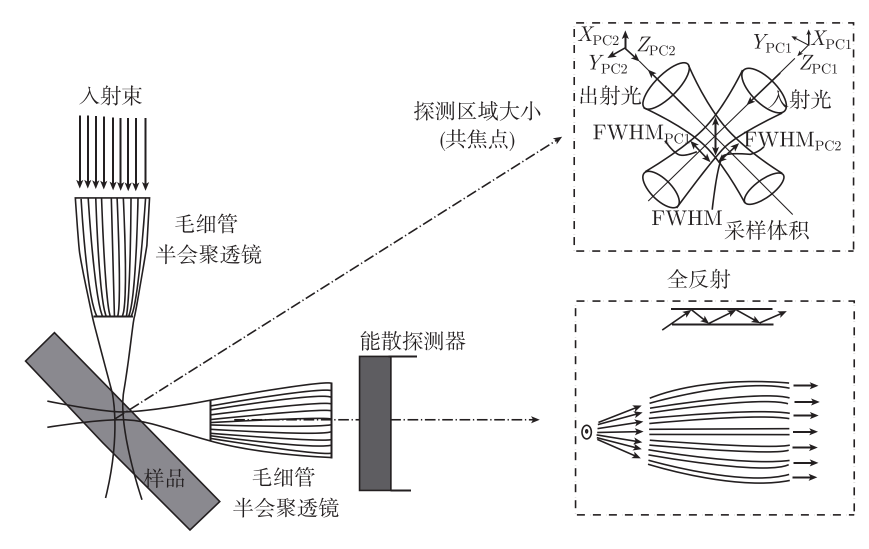


图 10.38　共聚焦 X 射线分析示意图

同步辐射共聚焦 X 射线分析有两种常用的实验模式, 均采用固体探测器. 一种是 confocal μ-XRF, 入射 X 射线采用固定能量, 将共聚焦点作为探针, 通过样品的三维运动, 采集样品中任意微区的元素 X 射线荧光, 实现无损的元素三维分布分析. 另外一种是 confocal μ-XAFS, 采用荧光 XAFS 模式, 将共聚焦点定位在感兴趣的微区, 样品保持不动, 通过元素吸收边附近的能量扫描得到微区中元素的吸收谱, 进而对微区元素近邻结构进行分析, 得到元素化学态信息. 在共聚焦状态下, 将两种模式相结合就是一种比较完美的物质成分与结构的三维无损分析方法 —— 共聚焦 X 射线分析. 图 10.39 是德国 HASYLAB 的 beamline L 的共聚焦 μ-XRF 装置布局简图.

相对于 XRF micro-CT, 此技术无需重构计算, 能量分辨探测器探测到的元素信号直接来自于空间中的一个微区[13,14]. 而且可以针对微区通过单色器的连续扫描给出元素的吸收谱, 可以对元素的化学态及近邻结构进行分析[95,96].

图 10.40 是海洋中一种小龙虾的共聚焦 XRF 分析结果. 图 10.40(c) 是常规 μ-XRF 方法测得的整个小龙虾中 Br-Kα 分布图, 样品的整体形态清晰可见, 它是一个动物体 Br 分布的二维投影像. 用共聚焦 μ-XRF 方法得到的结果则是整个动物体中不同断层样品的元素分布, 形象化地给出动物体内任意部位 (富 Br) 与外壳的空间位置关系.

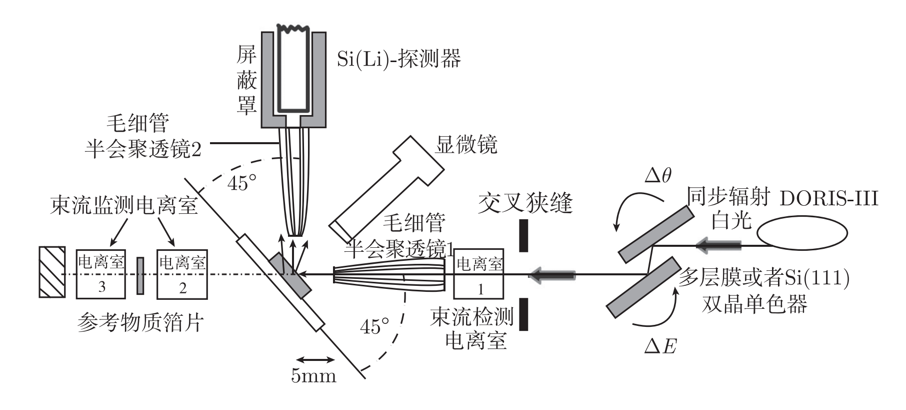


图 10.39 HASYLAB 的 beamline L 的共聚焦 μ-XRF 装置布局简图

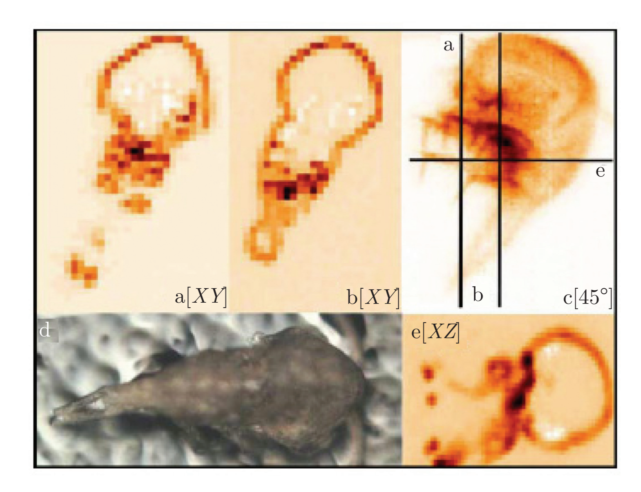


图 10.40 (a,b,e) 共聚焦 XRF 方法和 (c) 常规 XRF 方法得到的
海洋中一种小龙虾 (约 250mm×300mm×600mm) 的 Br-K 荧光强度分布图
(a) 和 (b) 对应样品中不同深度 Z 的 XY 面分布. (d) 为样品的顶视 (XY) 光学显微图像[13]

10.4.4 掠出射 X 射线荧光

掠出射 X 射线荧光(grazing-exit XRF, GE-XRF) 和 TXRF 以及 GI-XRF 都是与 X 射线全反射现象相关的 X 射线光谱分析方法. 但是, GE-XRF 的光学几何与 GI-XRF 以及 TXRF 正好相反, 入射光近似垂直于样品平面, 探测的是掠出射方向的荧光 X 射线, 如图 10.41 所示.

TXRF 和 GI-XRF 是通过入射 X 射线的角度控制激发样品的区域, GE-XRF 则是通过控制探测角度 (出射荧光与样品平面的角度) 探测不同深度出射的 X 射线荧光. 根据光学倒易原理[61], Becker 等证明 GE-XRF 和 GI-XRF 是等价的, 计算

和拟合过程的基础是相同的, 同样可以应用于表面和薄膜分析[56]. GE-XRF 对入射 X 射线的单色性、准直性以及样品表面的平整度要求并不高, 入射 X 射线可以用白光, 并且可以使用大光斑, 大大提高了出射荧光强度, 使得波散探测成为可能, 从而提高了低能端的能量分辨和灵敏度, 降低了探测极限[97~99]. GE-XRF 分析中, 通过探测出射 X 射线荧光随出射角的变化, 可以得到这个微区元素的深度分布信息[100,101,22,23], 结合二维面扫描, 可以进行三维无损分析[22,23].

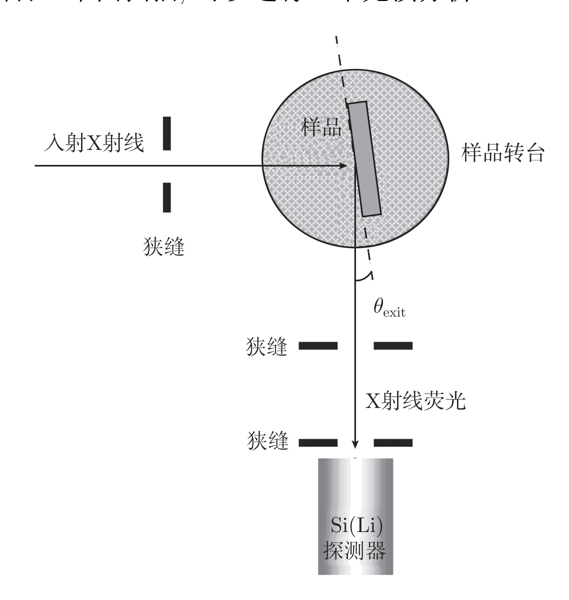


图 10.41 掠出射 X 射线荧光分析示意图

与 TXRF 方法相比, GE-XRF 并不严格要求样品平整, 只需要局部相对平整即可. 图 10.42 中元素分布测量的是左边框图中的绿叶和右边框图中的红花. 一个像素为 200μm×200μm, 测量区域为 10mm×10mm. Ti-Kα 和 Cr-Kα 典型存在于绿叶中, 其元素分布图分别为图 10.42(a)~(c) 和图 10.42(b)~(d). 图中 (a) 和 (b) 出射角为 4°, (c) 和 (d) 的为 0.8°. 比较不同角度测得的元素分布发现, 在掠出射条件下 Ti-Kα 强度降低 (图 10.42(c)), 而 Cr-Kα 的强度在掠出射角 (图 10.42(d)) 和 4° 角测量时变化不大, 说明绿叶表面有一个含 Cr 的漆层. 相似的解释同样适用于红花的元素分布结果, 如图 10.42(e)~(h) 所示, Ti-Kα 和 Hg-Lα 典型存在于红花中, Ti-Kα 强度在掠出射角时显著下降 (图 10.42(g)), Hg-Lα 强度在掠出射角时则基本不变 (图 10~42(h)), 说明红花的表面覆盖着一个含 Hg 的漆层.

日本漆器的 GE-XRF 分析是在实验室光源下得到的结果, 如果采用同步辐射光源, 可以取得更好的结果.

无论是荧光 CT、共聚焦 X 射线荧光还是掠出射 X 射线荧光, 都是必须逐点

扫描才能获得荧光信号的三维元素分析方法, 均只能用于静态或变化缓慢的过程研究; 而 X 射线荧光全场成像技术可以同时获得一个面的元素荧光分布, 如果围绕着一个物体在不同角度安放许多 X 射线成像显微镜, 则可以同时获得一定体积的三维元素分布成像, 非常适合于动态过程的实时原位研究. 并且相比扫描模式的元素三维分析方法, 全场 X 射线荧光成像速度快, 不容易造成样品的损伤或状态变化. 共聚焦 X 射线荧光和共聚焦 X 射线荧光全场成像均不需要重构计算, 荧光信号直接来自于感兴趣的微区, 分析的确定性好. 共聚焦 X 射线荧光还可以采用 XAFS 模式进行微区元素的化学态及近邻结构研究. 掠出射 X 射线荧光则需要拟合计算才能得到元素深度分布信息.

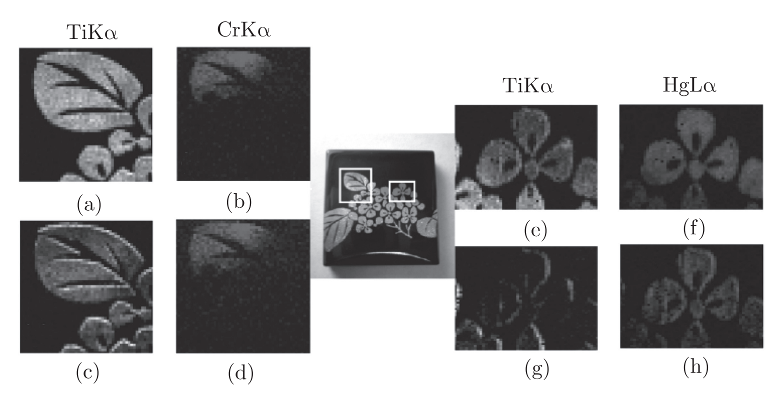


图 10.42　日本漆器局部元素分布, 测量时的出射角分别为 4° (a、b、e、f) 和 0.8°(c、d、g、h)[23]

10.5　小　　结

高空间分辨、高探测灵敏一直是 XRF 方法追求的目标. 先进同步辐射技术与 X 射线光学技术的进步, 极大地促进了 X 射线荧光相关方法的发展. 应用插入件光源、高计数率和高能量分辨的探测器、高效的聚焦与成像光学元件、各具特色的 X 射线单色器等, 并发展各种原位、快速、X 射线荧光二维、三维扫描与成像技术, 是 XRF 发展的趋势. XRF 作为原子内壳层电子激发与退激发过程中发出的特征能量光子, 已经不仅仅作为一种元素分析手段, 逐渐融入众多的物质成分与结构分析方法之中, 或者成为新的、独立的同步辐射技术分支, 并且, 与方法学的相互融合与渗透反过来又促进了同步辐射 XRF 技术的进步, 也为物质组成与结构的分析提供了更加先进的手段.

黄宇营　魏向军

参 考 文 献

[1] Moseley H G J. Philos Mag, 1913,(26): 1024; 1914, (27): 703.
[2] Mimura H, Yumoto H, Matsuyama S, et al. Efficient focusing of hard X-rays to 25nm by a total reflection mirror. Appl Phys Lett, 2007, (90): 051903.
[3] Kang H C, Maser J, Stephenson G B, et al. Nanometer linear focusing of hard X rays by a multilayer laue lens. Phys Rev Lett, 2006, (96): 127401.
[4] Kemner K M, et al. Science, 2004, (306): 686–687.
[5] Finney L, et al. X-ray fluorescence microscopy reveals large-scale relocalization and extracellular translocation of cellular copper during angiogenesis. Proc Natl Acad Sci USA, 2007, (104): 2247–2252.
[6] Ortega R, et al. Iron storage in neurovesicles revealed by chemical nano-imaging. PLoS ONE 2, 2007,(9): e925.
[7] Carmona A, et al. Nano-imaging of trace metals by synchrotron X-ray fluorescence into dopaminergic single cells and neurite-like processes. J Anal At Spectrom, 2008,(23): 1083–1088.
[8] Bacquart T, et al. Subcellular speciation analysis of trace element oxidation states using synchrotron radiation micro-X-ray absorption near edge structure. Anal Chem, 2007, (79): 7353–7359.
[9] Vincze L, Vekemans B, SzalÓki I, et al. SPIE Proc, 2002, (4503): 240–248.
[10] Schroer C G. Appl Phys Lett, 2001, (79): 1912–1914.
[11] Golosio B, Simionovici A, Somogyi, et al. Appl Phys, 2003, (94): 1, 145.
[12] Simionovici A, Chukalina M, Schroer C G, et al. IEEE Trans Nucl Sci, 2000, (47): 2736–2740.
[13] Janssens K, Proost K, Falkenberg G. Confocal microscopic X-ray fluorescence at the HASYLAB microfocus beamline: characteristics and possibilities. Spectrochimica Acta Part B, 2004, (59): 1637–1645.
[14] Vincze L, Vekemans B, Brenker F E, et al. Three-dimensional trace element analysis by confocal X-Ray microfluorescence imaging. Anal Chem, 2004, (76): 6786–6791.
[15] Havrilla G J, Gao N. Dual-polycapillary micro X-ray fluorescence instrument. Denver X-Ray Conference 2002, Colorado Springs, CO.
[16] Kanngießer B, Malzer W, Reiche I. A new 3D micro X-ray fluorescence analysis set-up—first archaeometric applications. Nucl Instrum Methods B, 2003, (211): 259–264.
[17] woll A R, Mass J, Bisulca C, et al. Development of confocal X-ray fluorescence (XRF) microscopy at the Cornell high energy synchrotron source. Appl Phys A, 2006, (83): 235–238.
[18] Wei X J, et al. Elemental depth profile of faux bamboo paint in Forbidden City studied by synchrotron radiation confocal μ-XRF. X-Ray Spectrometry, 2008, (37):

595–598.

[19] Takeuchi A, Aoki S, Yamamoto K, et al. Rev Sci Instrum, 2000, (71): 3.

[20] Watanabe N, Yamamoto K, Takano H, et al. Nucl Instr and Meth Phys Res A, 2001, (837): 467–468.

[21] Takeuchi A, et al. Nuclear instruments and methods. Physics Research A, 2010, (616): 261–265.

[22] Tsuji K, Delalieux F. J Anal At Spectrom, 2002, (17): 1405.

[23] Tsuji K, Delalieux F, Spectrochimica Acta Part B, 2003, (58): 2233.

[24] Ide-Ektessabi A. Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering, 2007, Applications of Synchrotron Radiation. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.

[25] International Union of Pure and Applied Chemistry. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis. Ⅱ. Data interpretation. Pure Appl Chem, 1976. 45: 99.

[26] Castaing R, Slodzian G J. Microscopie, 1986, (1): 395.

[27] Michiels F, Van Hoolst W, Van Espen P, et al. J Am Soc Mass Spectrom, 1990, (1): 37.

[28] Denoyer E, Van Grieken R, Adams F, et al. Anal Chem 26A, 1982, (54).

[29] Adams F, Mauney T. Adv Mass Spectrom, 1986,(10): 507.

[30] Goldstein S I, Newbury D E, Echlin P, et al. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. New York: Plenum Press, 1984.

[31] Cookson J A. Principles & applications of high-energy ion microbeams. *In*: Watt F, Grime G W. Bristol: Adam Hilger, 1987.

[32] Grime G W, Dawson M, Marsh M, et al. The Oxford submicron nuclear microscopy facility. Nucl Instrum Methods in Phys Res Part B, 1991, (54): 52–63.

[33] Jamieson D N. New generation nuclear microprobe systems. Nucl Instrum Methods in Phys Res Part B, 2001, (181): 1–11.

[34] Beckhoff B, Kanngießer B, Langhoff N, et al. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006: 476.

[35] Ryan C G, Clayton E, Griffin W L, et al. Nucl Instrum Meth Phys Res B, 1988, (34): 396.

[36] Bilderback D, Hoffman S A, Thiel D. Science, 1994, (263): 201.

[37] Hoffman SA, Thiel D J, Bilderback D H. Nucl Instrum Methods A, 1994, (347): 384.

[38] Kirkpatrick P, Baez A. J Opt Soc Am, 1948, (38): 766.

[39] Suzuki Y, Uchida F. Rev Sci Instrum, 1992, (63): 578.

[40] Hignette O, Rostaing G, Cloetens P,et al. X-ray micro-and nano-focusing: applications and techniques II. 4499 of Proceedings of the SPIE, 2001: 105.

[41] Hignette O, Cloetens P, Lee WK, et al. J Phys IV, 2003, (104): 231.

[42] Niemann B, Rudolph G, Schmahl G. Opt Commun, 1974, (12): 160.

[43] Lai B, Yun W, Legnini D, et al. Appl Phys Lett, 1992, (61): 1877.

[44] Snigirev A, Kohn V, Snigireva I, et al. Nature (Lond), 1996, (384): 49.

[45] Lengeler B, Schroer C G, Richwin M, et al. Appl Phys Lett, 1999, (74): 3924.

[46] Lengeler B, Schroer C G, Kuhlmann M, et al. Beryllium parabolic refractive X-ray lenses for full field imaging and scanning microscopy with hard X-rays. J Phys IV, 2003, (104): 221–224.

[47] Nöhammer B, David C, Rothuizen H, et al. Deep reactive ion etching of silicon and diamond for the fabrication of planar refractive hard X-ray lenses. Microelectr Eng, 2003, (67–68): 453–460.

[48] Schroer C G, Kuhlmann M, Hunger U T, et al. Nanofocusing parabolic refractive X-ray lenses. Appl Phys Lett, 2003, 82(9): 1485–1487.

[49] http://www.iaea.org/OurWork/ST/NA/NAAL/pci/ins/xrf/pciXRFdown.php

[50] http://www.esrf.fr/computing/bliss/downloads/index.html

[51] Buonassisi T, Istratov A A, Marcus M A, et al. Nature Materials, 2005, (4): 676–679.

[52] Simionovici A, et al. Proc of SPIE, 5535.

[53] Dik J, Janssens K, Van Der Snickt G, et al. Anal Chem, 2008, 80 (16): 6436–6442.

[54] Compton A H. The total reflexion of X-rays. Phil Mag, 1923, (45): 1121.

[55] Yoneda Y, Horiuchi T. Rev Sci Instrum, 1971, (42): 1069.

[56] Becker R S, Golovchenko J A, Patel J R. X-ray evanescent-wave absorption and emission. Phys Rev Lett, 1983, (50): 153.

[57] Iida A, Yoshinaga A, Sakurai K, et al. Anal Chem, 1986, (58): 394–397.

[58] Wobrauschek P. X-Ray Spectrom, 2007, (36): 289–300.

[59] Huang Y Y, et al. Beijing synchrotron radiation TXRF facility and its applications on trace element study of cells. Spectrochimica Acta B, 2001, (56), No11: 2057–2062.

[60] Klockenkämper R, von Bohlen A. Spectrochimica Acta Part B, 2001, (56): 2005–2018.

[61] Born M, Wolf E. Principles of Optics. Oxford: Pergamon, 1980.

[62] Bedzyk M J, Bommarito G M, Schildkraut J S. Phys Rev Lett, 1989, (62): 1376.

[63] Klockenkämper R. Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis, John Wiley & Sons, 1997.

[64] de Boer D K G. Glancing incidence X-ray fluorescence of layered materials. Phys Rev B, 1991, (44): 498–511.

[65] Weisbrod U, Gutschke R, Knoth J, et al. Total reflection X-rayfluorescence spectrometry for quantitative surface and layer analysis. Appl Phys A, 1991, (53): 449–456.

[66] Knoth J, Prange A, Reus U, et al. A formula for the background in TXRF as a function of the incidence angle and substrate material. Spectrochim Acta Part B, 1999, (54): 1113–1115.

[67] Hellin D, Rip J, Geens V, et al. Remediation for TXRF saturation effects on microdroplet residues from preconcentration methods on semiconductor wafers. J Anal At

Spectrom, 2005, (20): 652–658.

[68] Krämer M, von Bohlen A, Sternemann C, et al. Appl Surface Sci, 2007, (253): 3533–3542.

[69] von Bohlen A, Krämer M, Sternemann C, et al. The influence of X-ray coherence length on TXRF and XSW for the characterization of nanoparticles observed under grazing incidence of X-rays. J of Anal At Spectrom, 2009, (24): 792–800.

[70] Streli C, Wobrauschek P, Meirer F, et al. J Anal At Spectrom, 2008, (23): 792–798.

[71] Huang T C, Nozieres J P, Sperious V S, et al. Appl Phys Lett, 1992, (60): 1573.

[72] Leenaers A J G, de Boer D K G, X-Ray Spectrometry, 1997, (26): 115.

[73] 魏向军. 全反射相关的 X 射线荧光分析技术及其应用. 兰州大学博士论文, 2006.

[74] www.itrs.net, 2007-05-11.

[75] Philips TREX 630 T/S. http:/www.analytical.philips.com, 2007-05-11.

[76] Bianconi A. *In*: Koningsberger D C. Prins R: X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES. New York: Wiley, 1988: 618–624.

[77] Beckhoff B, Fliegauf R, Ulm G, et al. Spectrochim Acta B, 2001, (56): 2073–2083.

[78] Streli C, Wobrauschek P, Beckhoff B, et al. X-Ray Spectrom, 2001, (30): 24–31.

[79] Beckhoff B, Fliegauf R, Ulm G, et al. Proc Electochem Soc, 2003, (2003–03): 120–128.

[80] Pepponi G, Beckhoff B, Ehmann T, et al. Spectrochim Acta B, 2003, (58): 2245–2253.

[81] Awaji N. Fujitsu Sci Tech J, 2002,(38): 82.

[82] Kiessig H. Ann Phys (Leipzig), 1931, (10): 769.

[83] Parratt L G. Phys Rev, 1954, (95): 359.

[84] Vidal B, Vincent P. Appl Opt, 1984, (23): 1794.

[85] Król A, Sher C J, Kao Y H. Phys Rev B, 1998, (38): 8579.

[86] de Boer D K G. Spectrochim Acta Part B, 1991, (46): 1323.

[87] de Boer D K G. Phys Rev B, 1996, (53): 6048.

[88] David C, Kaulich B, Barrett R, et al. Appl Phys Lett, 2000, (77): 3851.

[89] Vogt S, Chu Y S, Tkachuk A, et al. Appl Surf Sci, 2004, (223): 214.

[90] Ménez B, Simionovici A, Philippot P, et al. Nucl Instrum Methods Phys Res B, 2001, (181): 749.

[91] Ohigashi T, Watanabe N, Yokosuka H, et al. AIP Conf Proc, 2004, (705): 1352.

[92] Hoshino M,Ishino T, Namiki T, et al. Rev Sci Instrum, 2007, (78): 073706.

[93] Aoki S, Takeuchi A, Ando M. J Synchrotron Radiat, 1998, (5): 1117.

[94] Wolter H. Ann Phys Paris, 1952, (10): 94.

[95] Denecke M A, Janssens K, Brendebach B, et al. AIP Conf Proc, 2007, (882): 187–189.

[96] Denecke M A, Janssens K, Proost K, et al. Environ Sci Technol, 2005, 39 (7): 2049–2058.

[97] de Bokx P K, Urbach H P. Rev Sci Instrum, 1995(66): 15.

[98] de Bokx P K, Kok C, Bailleul A, et al. Spectrochim Acta Part B, 1997, (52): 829.
[99] Wiener G, Kidd S J. Mutsaers C A H, et al. Appl Surf Sci, 1998, (125): 129.
[100] Noma T, Iida A. Rev Sci Instrum, 1994, (65): 837.
[101] Emoto T, Sato Y, Konishi Y, et al. Spectrochimica Acta Part B, 2004, (59): 1291.

第 11 章　同步辐射光电发射技术

11.1　光电子能谱技术

11.1.1　引言

材料体系的宏观性质, 如电学、热力学、磁学、光学等, 均是这些体系电子状态的直接或间接反映[1]. 研究产生这些宏观特性的根源, 最终均归结为从其微观结构 —— 电子结构中寻找终极原因. 在固态物质体系中, 电子除了被束缚在周期排布的原子核形成的晶格势能场外, 电子之间还会发生相互作用. 这些作用的结果导致复杂的关联状态. 对于物质体系电子结构研究, 最为直接的方法就是移出固体中的电子, 在其远离相互作用体系的地方对该电子进行探测. 这就是光电子能谱实验的总体思路. 对物质电子结构进行探索的道路, 自一个多世纪以来一直沿着这一思路延伸、发展、应用并得到扩展.

光电子能谱实验方法是研究物质电子结构 —— 从构成原子深层芯能级到浅表价带的全波段范围内 —— 最为直接的实验手段. 该实验方法和技术从 1905 年 Einstein 给出光电效应的理论解释 (为此他荣获 1921 年度诺贝尔物理学奖[2]) 以来, 一直在持续发展和完善. 其应用范围, 自 20 世纪 50 年代 Siegbahn 发明高分辨电子能谱仪 (为此他荣获 1981 年度诺贝尔物理学奖[2]) 以来, 伴随着同步辐射光源技术的日臻提高, 从最初只是作为化学家进行元素分析的工具, 已经几乎覆盖所有物质体系, 如纳米体系、高温超导体系、庞磁电阻、巨磁电阻、稀磁半导体体系微观结构的完整和准确的描述.

对物质体系电子结构认知的重要性, 可以从其研究成果对人类文明和社会进步的促进、生活质量的改善所做出的贡献窥见一斑. 作为对物质体系电子结构认识重要性的一个直接佐证, 巨磁电阻 (giant magnetoresistance, GMR) 现象的发现以及对信息技术和产业的发展所做出的贡献, 就是一个很好的实例. 铁磁材料 (如 Fe、Co、Ni 等) 或它们的薄膜处于外磁场时会出现磁电阻 (magnetoresistance, MR) 现象. 也就是说, MR 效应是在外加磁场下材料的电阻相对于零磁场下电阻的变化率, 通常, 铁磁薄膜材料这一变化只有百分之几. 因而, 这些材料不能作为高密度、大容量信息存储材料. Fert 和 Grünberg 在 20 世纪 80 年代分别独立地发现在人工结构单周期 (三层)Fe/Cr/Fe 和多周期超晶格 $(\mathrm{Fe/Cr})_n n = 60$ 薄膜材料中出现巨大 (百分之几十) 的 GMR 效应. 这一发现为自旋电子学 (spintronics; 或称为磁电子学,

magnetoelectronics) 这一新的学科领域开启了新的一扇门. 使传统的基于电子电荷的电子学增加了自旋作为新的选项. GMR 效应实质上演示了电子电荷和电子自旋同时被操纵的结果. GMR 效应的发现是在对所研究对象电子结构深刻理解的基础上有的放矢而获得的, 包括自旋轨道耦合效应引起的电子态密度变化、电子自旋状态在费米边附近的分布、零磁场和有场条件下的情形以及在铁磁薄膜 (Fe) 之间夹进非铁磁金属 (Cr) 所起的作用等. GMR 效应的发现者 Fert 和 Grünberg 荣获了 2007 年度诺贝尔物理学奖.

从 ESCA、XPS、UPS 到 PES: 这些名称都是光电子能谱的代名词. 光电子能谱是什么? 如图 11.1 所示, 光电子能谱就是光子入射、电子出射的实验曲线; 与光电子能谱过程相反的还有逆光电子能谱, 即入射电子出射光子. 在本书里介绍的是前者.

在 11.1 节, 以光电子能谱实验研究中经常出现的名称为出发点, 稍微回顾光电子能谱实验方法的发展历程. 可以说, 如果没有同步辐射光源的出现, 光电子能谱实验研究将一直停留在比较狭窄的 ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) 、XPS 或 UPS 时代, 而不会跨入到囊括了常规实验室点光源的功能, 同时又充分利用同步光源特性、并使光电子能谱实验技术 “模块化” 进入 PES 的时代.

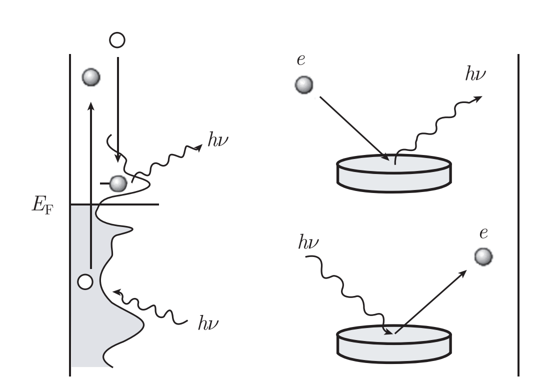


图 11.1　光电子能谱实验与逆光电子能谱实验比较示意图

在 20 世纪 50 年代 Siegbahn 发明高分辨电子能谱仪, 并以金属阴极 X 射线 (目前多以 Mg 的 Kα 线 (1253.6eV) 和 Al 的 Kα 线 (1486.6eV) 等) 为光源, 对几乎所有元素芯能级束缚能进行了测定, 使这些束缚能值数据标准化、表格化, 在任何一本有关光电子能谱书籍中作为附件以供随时查证, 极大地简化了化学工作者在制备新型化合物后, 确定其中元素、价态等工作. 因此, 该发明首先广泛应用于化学领域, 因而起名叫 ESCA 或 XPS. 而这些实验技术与同步辐射光源特性的结合则产生出一系列对于物质体系本质特征具有直接验判功能的实验方法, 这些方法多以

PES 的延伸名称或光源特征来表述.

对应于专门用于研究材料体系芯能级电子结构的 “X 射线”XPS 实验方法, 20 世纪 60 年代发展了研究物质体系价带电子态密度分布的角分辨真空紫外光电子能谱方法 (angle-resolved UPS- ARUPS or ARPES)[3]. ARPES 多以在 HeI (21.22eV) 或 HeII (40.8eV) 能量点的 He 气体放电产生真空紫外 X 射线作为光源进行实验. 由于材料体系几乎所有的宏观特性均由其价带电子结构特性所决定, 在研究这些宏观特性的微观机制时无一不牵涉到弄清其价带电子态密度的分布. 应用 ARPES 实验方法的领域中, 由于价带电子结构自身的复杂性、关联电子之间相互作用结果的精细性, 均要求实验能量高分辨率. 能量分辨率和光源光通量 (在单位时间通过单位面积的光子数) 是一对相互成反比的量. 为研究目前热点问题如高温超导微观机制, 各国研究团队竞相发展极高光通量条件下的极高能量分辨实验方法. 以达到在已有能量、动量和角度分辨的实验能力基础上进一步发展到能量、动量、角度和电子自旋分辨的 SRPES(spin-resolved PES). 该 SRPES 实验方法对于光通量及光源的质量有极高的要求.

基于常规光源的光电子能谱实验设备得到广泛普及, 但是近 30 多年以来, 伴随着同步辐射及光束线技术的发展[4] 和实验平台的建造, 在各代同步辐射装置上 “不惜成本”(相对于 “硬 X 射线波段” 的 Mg 的 Kα 线 1253.6eV 和 Al 的 Kα 线 1486.6eV 实验装置来说其建造及维护成本要高一些) 建造光电子能谱实验装置, 重要原因在于, 基于实验室光源的光电子能谱与基于同步辐射光源的光电子能谱能够触及和解决的物理问题有根本性的差异. 基于同步辐射光源的光电子能谱实验得益于光源具有连续波长特性. 与常规光源装置比较, 其量子力学涵盖面不同, 所获取信息容量也不同. 为利用同步辐射作为光源的电子结构研究提供了重要舞台.

常规光源与同步辐射光源在光电子能谱实验研究中的差异可以通过这样一个实例看出. 研究物质电子结构时一个基本的量子力学现象是, 在同一激发光子能量下, 同一个元素不同轨道电子电离截面值不同[5], 而每一个轨道电子的电离截面值又随激发光子能量的变化而不同. 如图 11.2 所示, 为 Mo 元素 7 个轨道电子电离截面值随激发光子能量变化的示意图. 应用常规光源时, 其能量只涵盖了横轴方向上所标示的几个点, 而无法对同一个原子不同轨道电子的电离截面进行调制, 使在特定能量下特定轨道电子的电离截面最大化. 众所周知, 当激发光子能量在轨道电子电离阈值附近时, 由于偶极跃迁规则, 将引发该轨道电子电离截面的巨大变化. 对特定元素特定轨道电子进行选择性的激发, 即进行共振发射 RPES(resonant-PES) 实验, 在该特定轨道电离阈值附近就可以观察到体系量子态密度分布的显著变化. 把这些信息结合而研究量子体系在远离电离阈值处所获得的态密度分布信息, 就可以获取关于所研究体系电子结构完整和富有动态感的信息. 这些信息通过实验室常规光源是无法获得的. 这也是为什么基于实验室常规光源的光电子能谱实验在其

开始普及, 而同步辐射还没有成为光电子能谱装置光源的早期多称为 ESCA, 就是对该技术在化学效应研究中所体现价值的颂词. 而目前 PES 更多地体现实验技术已经被广泛用于不同的研究领域. 利用同步辐射光源能够获取 XAS 谱, 结合 RPES 实验数据可以获得除传统 XPS 提供的化学组分信息以外更多有关物理机制、物理特性根源的信息.

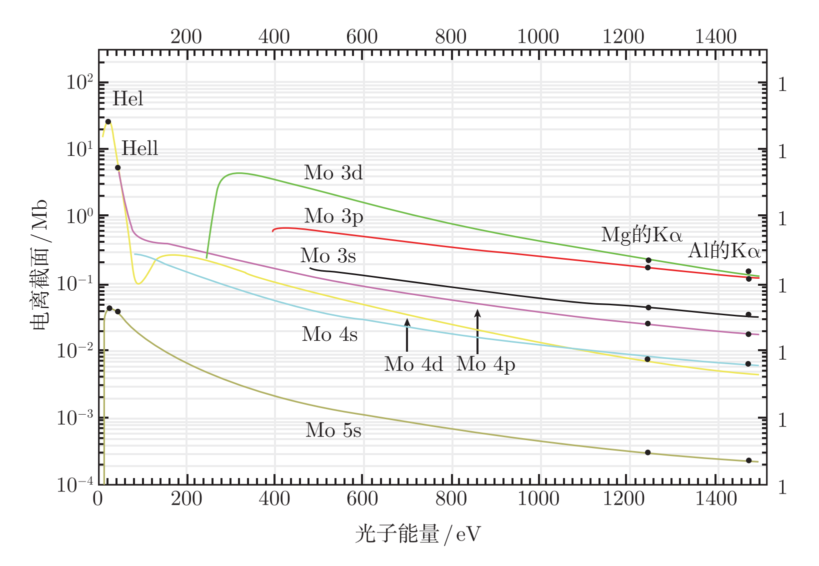


图 11.2　Mo 元素 7 个轨道电子在 10~1500eV 光子能量范围内电离截面的变化

在 HeI、HeII、Mg 的 Kα 和 Al 的 Kα 及其下方的黑点表示实验室常规点光源能量所处的位置, 以及相应轨道电子在该能量下的电离截面值[5]. 横坐标为光子能量, 纵坐标截面以 barns 为单位; 这里以 Mb 为基本单位用自然对数给出, $1\text{Mb}=10^6\text{barns}$, $1\text{barns}=1\times10^{-24}\text{cm}^2$

在同步辐射光源广泛用于研究物质体系电子结构之前, 已经发展了大量涵盖不同的波段的 X 射线常规光源, 以弥补其波长不可连续可调的不足. 其中, Mg 的 $K\alpha$1253.6eV 和 Al 的 $K\alpha$ 1486.6eV 是两个商用 XPS 最为常用的 X 射线光源. 通常, X 射线源以双阴极的形式提供, 如 Al/Mg、Mg/Zr 及 Al/Zr 等. 这种不同组合可以为不同元素的不同轨道电子具有的灵敏性提供一定的弥补. 显而易见, 人们无法利用常规光源开展共振发射光电子能谱, 也不能进行近边吸收谱实验. 其次, 常规光源强度与同步辐射光源相比较弱, 而且除了主峰外还有比较弱的伴峰. 直接使用没有消除伴峰 —— 未经单色化的光源, 会使所测体系的光电子能谱谱峰结构复杂化; 如果通过单色化, 则使光强再度减弱. 再则, 这些常规光源的半高宽 (线宽度) 很大, 当所激发状态自然线宽小于激发光源半高宽时, 无法获得高分辨的光电子能谱, 因而不能进一步获得所研究体系电子之间相互关联性的细节信息.

本章涉及内容比较广. 各章节撰写人为：11.1 节奎热西 • 依布拉欣, 11.2 节和 11.4 节徐彭寿, 11.3 节徐法强, 11.5 节朱俊发.

11.1.2　光电子能谱的原理

光电子能谱实验原理可以基于三种个体粒子的光电效应加以描述[6], 即光子、体系内电子、自由电子 (或称为光电子). 这三者之间的能量守恒关系式为

$$h\nu = E_{\rm B} + E_{\rm kin} + \phi \tag{11.1}$$

式 (11.1) 中能量单位用 eV 表示. 其中 $h\nu$ 表示入射光子及其能量. $E_{\rm B}$ 为电子自其所处初态能量位置 $E_{\rm i}$ (该值为相对于费米能级 $E_{\rm F}=0$ 而言, 取负值) 被激发到费米能级所需的能量, 称为束缚能. $E_{\rm kin}$ 为光电子能量, 即电子离开体系处于自由 (真空能级以上) 状态时的能量, 同时也是光电子能谱实验中通过电子能量分析器探测到的能量. $E_{\rm kin}$ 通常称为光电子动能. ϕ 为功函数, 它表示体系费米边 $E_{\rm F}$ 附近的一个电子激发到真空能级 $E_{\rm vac}$ 所需的最小能量, 可表示为 $\phi = E_{\rm vac} - E_{\rm F}$. 它描述阻止体系内电子逃逸体系势能面的相对大小, 其数值一般为 3~5eV. 测量设备的功函数为设备在接地条件下测到的金属导体样品及探测器系统为一体时的功函数, 代表光电子能谱装置的功函数. 对于特定的设备该 ϕ 值为确定的常数, 一般不会随时间而变化, BSRF 光电子能谱实验装置 $\phi = 4.4$eV. 设备的功函数与金属、半导体或绝缘体材料功函数的表述没有任何差异. 光电子能谱设备的功函数 ϕ 与具体样品功函数 $\phi_{\rm S}$(sample) 的不同体现在, 前者为一个相对的、不因测量样品的不同而变的常量, 而后者 $\phi_{\rm S}$ 则表征具体样品特性的绝对参量. 通过光电子能谱实验方法测量样品功函数 $\phi_{\rm S}$ 也是物质体系电子结构研究的一项重要内容. 一般认为, 当费米边或费米边以下空间 (图 11.3(a)) 的电子激发到真空能级$E_{\rm vac}$ 或以上 (图 11.3(b)) 区域时, 该电子由束缚态跃迁到自由态. 相对于电子处在体系内时受到的电子与原子核之间、电子与电子之间各种相互作用, 当电子处于自由态时, 上述相互作用可以近似为零.

通过图 11.3 可以简单说明光电子能谱实验的基本原理. 气态原子分子物理实验测得的光电子能谱以真空能级 $E_{\rm vac}$ 作为相对参照点, 没有费米边 $E_{\rm F}$ 的概念. 在气态条件下式 (11.1) 转换为

$$h\nu = {\rm IP} + E_{\rm kin} + E_{\rm vac} \tag{11.2}$$

式中, IP 为电离能(ionization potential), 当 $E_{\rm vac}=0$, 式 (11.2) 简化为 $E_{\rm kin} = h\nu - {\rm IP}$, 所得到的 $E_{\rm kin}$ 为相对于参照点 $E_{\rm vac}$ 的分布图, 即表示在 $E_{\rm kin}$ 空间探测得到的自由电子动能以真空能级 $E_{\rm vac}$ 作为标准参考起点, 如图 11.3(a) 所示.

比较图 11.3(a) 与图 11.3(b) 可以看出, 通过电子能谱仪探测出射电子强度 $N(E)$ 按自由电子动能的分布, 正好是原子内部电子在各相应轨道上态密度$N(E)$

按束缚能分布的镜像结构. 式 (11.1) $E_{\mathrm{kin}} = h\nu - E_{\mathrm{B}} - \phi$ 描述从固态体系逃逸的电子动能; 而式 (11.2) $E_{\mathrm{kin}} = h\nu - \mathrm{IP}$ 则描述从气体状态下体系探测到的电子动能. 从式 (11.1) 和式 (11.2) 可以说明：如果 $h\nu < \phi$, 则整个固态体系没有光电子发射; 如果 $h\nu < E_{\mathrm{B}} + \phi$ 或 $h\nu < \mathrm{IP}$, 则相应的固态或原子、分子能级就没有光电子出射; 在一定的光子能量 $h\nu$ 下, 光电子动能 E_{kin} 随束缚能 E_{B} 的减小 (向 E_{F} 逼近) 而增大.

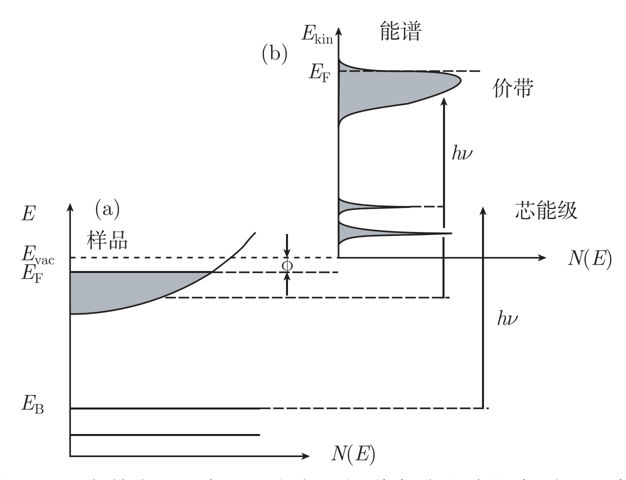


图 11.3　在单电子近似下, 光电子能谱实验方法基本原理示意图

(a) 体系以其费米边 E_{F} 作为零点, 电子按其初态能高低在 E_{F} 以下在 E_{B} 空间的排布情况; (b) 当体系内处于不同束缚能态的电子受到光子能量 $h\nu$ 的激发变为自由态, 在 E_{kin} 空间的分布; E_{kin} 的分布以电子处于自由态时零动能点 E_{vac} 为起点. 在 E_{kin} 空间探测到的电子强度谱 $N(E)$ 分布正比于其在 EB 空间的态密度 $N(E)$

束缚能 E_{B} 的理论估值：库普曼斯定理(Koopmans' theorem)[7] 描述, 如果一个体系在初态 (initial state) 包含 N 个电子, 吸收光子 $h\nu$ 发生电离成为 $N-1$ 电子的终态 (final state) 体系, 该体系能量变化 $\Delta E = E_{\mathrm{f}}(N-1) - E_{\mathrm{i}}(N)$ 为所取走电子的束缚能. 该定理假设, 当用 Slater 单电子波函数行列式分别表述 $N-1$ 和 N 两个系统能量时, 在量子力学表达式中除后者比前者多一个电子波函数外, 其余参数是一样的; 这样, $\Delta E = \varepsilon_j$, 参量 ε_j 表示从 N 电子系统中取走一个 j 态电子使 $N-1$ 电子波函数保持不变所需的能量. 因此, 库普曼斯定理赋予多电子体系以 “单粒子” 能量的意义. 对于库普曼斯单电子能量理论计算多用 Hartree-Fock 单电子方程进行[8,9], 由于波函数不变的假定, 计算得到的 ΔE 与实验测得的 E_{B} 相差为 10~30eV.

通常理论估值与实测值之间存在较大差距, 是因为在计算时加入近似, 有一些重要的效应没有考虑. 如屏蔽效应, 它是被激发的电子遗留在其身后的空穴由

于周边电子的重新排布而被屏蔽[10~13], 但在计算时则基于轨道冻结近似, 初态效应[14,15]、终态效应[16,17]、寿命效应、电子之间的关联效应[18~20]、相对论效应[21~23]等都没有充分考虑. 而在光电子能谱实验中, 上述效应在不同层面上影响所获取的实验数据. 初态效应、终态效应和寿命效应对于芯能级谱测量的影响显著. 电子之间的关联效应多在价带光电子能谱结果中体现[24~27]; 而相对论效应则多在理论计算时考虑[28,29].

1. 角积分与角分辨光电子能谱

进行光电子能谱实验时, 实验谱线强度 (或称为态密度)I 可以按 $I(h\nu, E_{\mathrm{kin}})$ 或 $I(h\nu, E_{\mathrm{kin}}, k_{//})$ 两种方式之一进行采集. 前者即为角积分谱态密度, 其只与光子能量 $h\nu$ 和出射电子动能 E_{kin} 相关, 实验探测时, 对出射电子动能的角分布进行大角度的积分收集, 遵循动能守恒规则; 后者则为角分辨谱 (ARPES) 态密度, 其态密度还与第三个量 $k_{//}$, 即出射电子与样品表面水平方向平行的波矢相关. 它们能量关系均遵循关系式 $h\nu = E_{\mathrm{B}} + E_{\mathrm{kin}} + \phi$. ARPES 实验多用于研究费米边 E_{F} 附近能带结构, 角积分光电子能谱实验则多侧重于芯能级的探讨[6]. 角积分光电子能谱数据, 其强度直接描述 $I(h\nu, E_{\mathrm{kin}})$ 关系, 利用 $h\nu = E_{\mathrm{B}} + E_{\mathrm{kin}} + \phi$ 关系式可以转换为 $I(h\nu, E_{\mathrm{bin}})$ 关系.

ARPES 实验进一步把出射电子动能 E_{kin} 与其波矢 $k_{//}$(动能:$p_{\mathrm{II}} = h/\lambda = \hbar k_{\mathrm{II}}$) 相联系, 两个量 E_{kin} 与 $k_{//}$ 的赋值与角度 (θ, ϕ) 相关. 这是由于, 虽然样品表面在其法线方向的平移不变的对称性破裂, 然而平移对称性在与表面平行方向却保持不变, 这使平行于表面的电子动量分量 $k_{//}$ 在光电子发射过程中保持守恒. 表征价带初态的平面内平行 ARPES 实验中, 表征价带初态的平面内平行动量 $k_{//}$ 沿着出射电子极角 θ 和方位角 ϕ 的动能 E_{kin} 之间具有如下关系

$$k_{\mathrm{II}} = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE_{\mathrm{kin}}}\sin\theta\cos\phi \tag{11.3}$$

其光子束、样品表面、探测器以及出射电子之间的相互关系布局如图 11.4 所示.

ARPES 遵守简单的三段论模式[31], 即把光电子发射过程分解为光子吸收、电子在样品中的传输和电子从样品表面出射三步：入射光子 $h\nu$ 被一个初始在占据态的电子所吸收使其成为光电子, 该光电子激发到表面附近, 最后从表面逃逸到真空能级. 分析 ARPES 实验数据时, 对第一步和第二步的细节不给予过多的关注, 这两步对实验结果的影响主要体现在出射电子数目上, 即绝对强度[6]. 为此, 在真空紫外波段进行的价带谱按独立粒子模型处理, 对于出射电子只考虑初态效应, 即光电子激发所形成的空穴, 而不考虑出射电子与周围行程中电子之间的相互作用. 这一近似从实验角度也证明是正确的. 如图 11.5 所示 ARPES 实例. 图 11.5(a) 左边空心曲线和实心曲线分别表示激发光子能量为 $h\nu$ 时, 遗留在费米边以下电子空穴

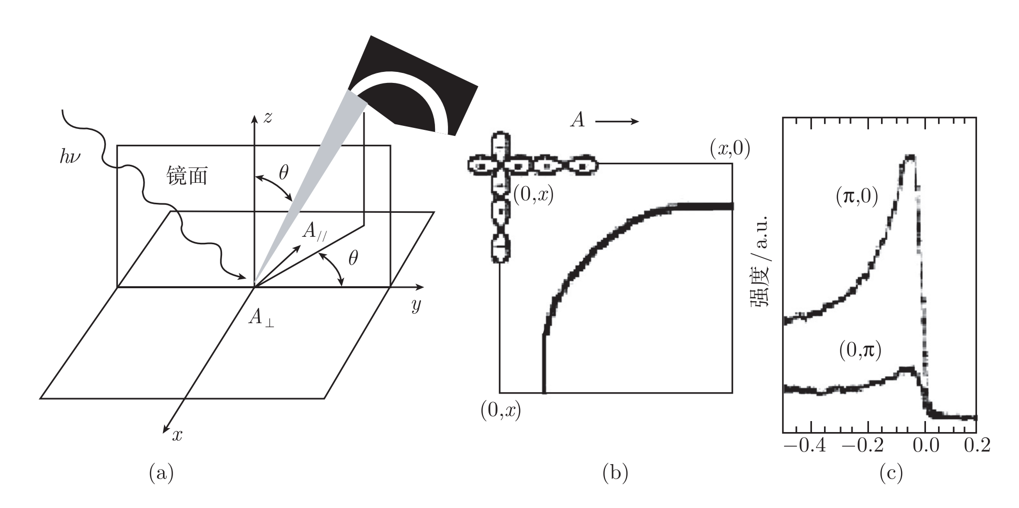


图 11.4 入射光束、探测器及角度布局示意图 (a) 其中角度 (θ,ϕ) 如式 (11.3) 所示, 布里渊区 (Brillouin zone), 显示有关超导体系中 Cu3dx^2-y^2 轨道与 O2p 轨道的杂化 (b), 圆弧线为费米面, $h\nu=22$eV 时在布里渊区 (π, 0) 点获得的 EDC 谱 (c). 顶部谱为 (a) 中电矢平行于镜面时获得, 底部谱为电矢与镜面垂直时得到. 有关这些矩阵元效应的细节请参阅文献 [30]

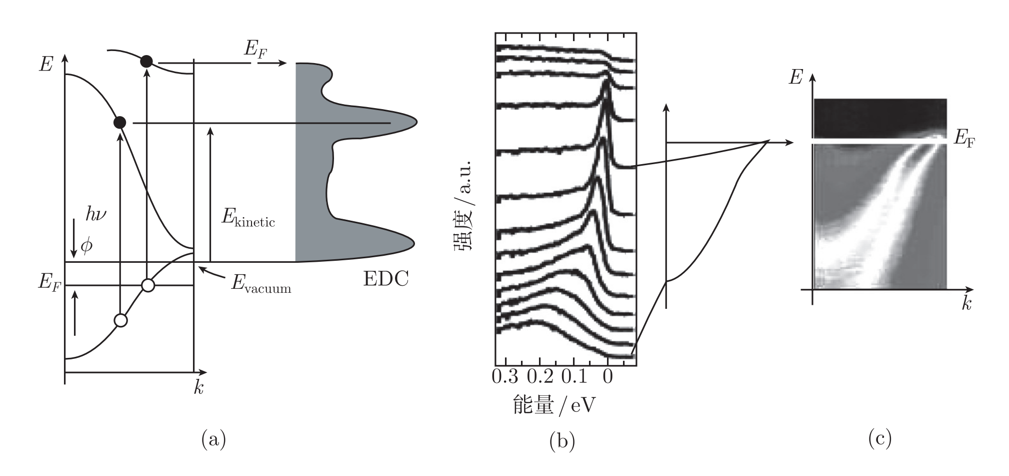


图 11.5 独立粒子近似下的 ARPES 示意 (a), 右侧为 EDC 实验谱形示意图, Bi2212 体系在相同 E_{bin} 空间, 不同动量值采集的 EDC 实验谱 (b), 这些数据的强度分布图 (c)[32]

和出现在真空能级以上区域的电子的角分辨 k_{II}-E_{kin} 关系; 图 11.5(a) 右侧 EDC 则为实验测到的角积分谱, 其中已经没有角度 (即 k_{II}) 信息. 图 11.5(c) 为目前广泛使用的 CCD 面探测器测得的 k_{II}-E_{kin} 二维强度分布谱. 图谱图 11.5(b) 则为二维谱图 11.5(c) 的 k_{II}-E_{kin} 曲线形式; 图 11.5(b) 中每一条从下往上的曲线来自图 11.5(c), 其位置按 $k_i(i=1,2,3,\cdots,n)$ 自 E-k 交点开始沿 k 箭头切割, 在图 11.5(b) 中每一

条曲线所对应的能量横轴 (eV) 在图 11.5(c) 中为能量纵轴 E; 在图 11.5(b) 中的能量零点位置即是在图 11.5(c) 中的费米边 E_F.

2. 电子平均自由程

在研究与光电子能谱相关的一些物理问题, 如在推导光电子的量子产额与其能量分布之间的理论表达式时, 牵涉激发电子的弹性和非弹性散射, 在关系式中出现电子平均自由程(electron mean free path) 概念[31]. 在文献资料中也常用电子逃逸深度(electron escape depth)、电子非弹性平均自由程(electron inelastic mean free path, IMFP) 等术语以示类似情景. IMFP 表示被激发的电子在没有非弹性碰撞的条件下, 在晶体场中的平均自由行程. 对于 IMFP 的这几种不同称呼所包含的学术意义及其表征的科学内涵[33~35], 在科学研究领域的重要性[36] 及其理论计算方法[37] 均有深入的探讨, 感兴趣的读者可以进一步了解.

由于该术语所表达的概念广泛应用于光电子能谱实验设计及结果的讨论, 根据有限的元素和化合物实验测得的结果画出了标准的 "普适曲线"[38,39], 如图 11.6 所示, 可供研究时作为参考依据. 值得注意的是, 该曲线只可以作为趋势性的参照, 而不能作为对特定具体研究对象的绝对依据. 如从该曲线可以看到, 当被探测的电子动能在 20~100eV 时, 其对应的 IMFP 值处于 5~10 Å范围之内. 当进行的实验在该动能范围内进行测量时, 一般认为探测深度处于体系表面几个原子单胞厚度的空间内. 而当电子动能大于 1500eV 或小于 10eV 时, IMFP 值显然可以大于 20Å, 认为此时所测到的动能具有体相特征.

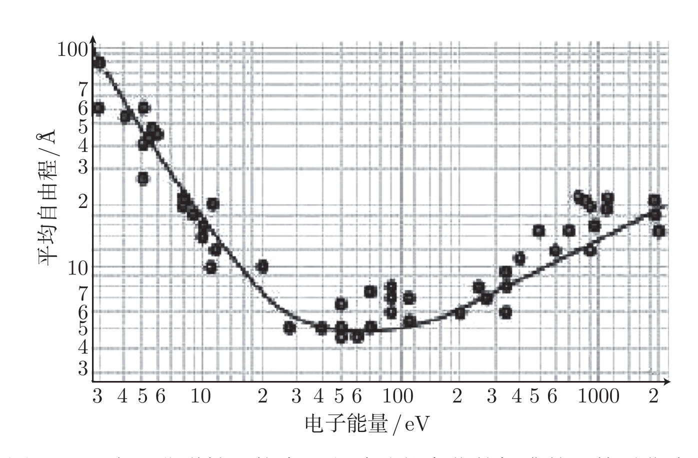


图 11.6 电子非弹性平均自由程随动能变化的标准的 "普适曲线"

在过去几年, 光电子能谱实验研究范围已经从 "表面" 扩展到 "体相", 正在远离图 11.6 所示的 IMFP 普适曲线所显示的 20~100eV 的 "表面灵敏性" 区域. 这些目标是通过向更低能量的真空紫外波段和更硬的硬 X 射线波段扩展 X 射线能量

范围内而实现的. 基于同步辐射的光电子能谱实验基本利用 15~1500eV 波段的能量作为激发光源, 即在真空紫外–软 X 射线区间进行. 在该区间, 出射电子的动能分布 10~1500eV. 对比该能量范围内的 IMFP 值为 5~20Å, 处在表面一到几个原子单胞范围内. 这就是为什么光电子能谱实验方法表面灵敏. 由于表面具有二维 (2D) 性质, 通常认为光电子能谱得到的更多是表面信息. 而人们希望得到所研究对象的体相 (3D) 信息. 为压缩 2D 贡献, 获得以 3D 信息为主的实验数据, 从 IMFP 曲线看, 有两条路径. 其一, 激发光子的能量处于真空紫外 (vacuum ultraviolet, VU) 波段, 即小于或在 10eV 附近, 且有足够大的通量 (单位面积单位时间内的光子数), 以使 IMFP>20Å; 其二, 激发光子能量处于硬 X 射线 (hard X-ray, HX) 波段, 即大于 (1.5~4keV 波段的光子通常称为中能 X 射线)5keV 时, 同样使 IMFP>20Å. 扩展后的 VU-PES 更适合于开展 ARPES, 而 HX-PES 则更多应用于研究芯能级.

基于常规光源光子的能量 $h\nu < 10\text{eV}$, VU-PES 光电子能谱实验装置首先在日本建成并投入应用. 它是一台基于激光的角分辨光电子能谱系统 (laser-based-ARPES). 该激光光源及光学系统, 其输出光子能量 6.994eV, 由中国科学家研制, 具有中国的自主知识产权[40]. 利用该激光光源及光学系统, 最近在国内也已成功建成光电子能谱实验装置, 其输出光子能量 6.994eV、光通量达 $1.5\times10^{15}\text{s}^{-1}$ [41]. 这两套实验装置已经开始进行有关强关联体系、高温超导体系的研究[42~46]. 相对于传统激光光源 (其输出能量 $h\nu = 6\text{eV}$) 光电子能谱装置[47,48], 该研发工作的亮点在于, 研制新型光学晶体材料, 将激光光子能量向短波、即向真空紫外高能方向推移了 1eV. 假设系统功函数为 4.5eV, 则低能激光探测范围为费米边 E_{F} 以下 1.5eV, 而当激光输出能量为 7eV 时探测范围可扩展到 ~2.5eV.

在真空紫外波段, 即能量在 $h\nu \sim 10\text{eV}$ 范围内, 光电子能谱实验为什么很少在同步辐射装置上进行, 重要的原因就是在这个能量范围内同步辐射光源光通量低, 这是目前在运行的同步辐射光源系统自身许多因素的综合结果[49]. 而 VU-PES 激光系统提供的光通量比第三代同步辐射装置在相似能量段的光通量高几个数量级, 同时光子能量分辨率高一个数量级以上[41]. 研发高通量、能量大于 7eV, 且靠近或超越 10eV(小于 20eV) 波段的、能量连续可调的光源, 能够覆盖绝大多数体系费米边 E_{F} 以下 ~10eV 的价带区域, 无疑是对凝聚态物理基础科学研究提供新的突破口.

近年来逐渐开展同步辐射硬 X 射线光电子能谱 (hard X-ray PES, HXPES) 实验[50~54] 的目的非常清楚, 就是避开表面灵敏性因素带来的 “额外” 信息, 从而获得 “完全” 体相的信息. HXPES 实验主要通过与软 X 射线光电子能谱 (soft X-ray PES, SXPES) 进行比较[55], 对表面灵敏性因素导致的结果予以分析, 在有疑虑或确认某一体系由于表面因素严重干扰或扭曲而妨碍对研究对象微观机制的正确研判时, 进行 HXPES 进一步的验证是必要的. 但从 PES 研究凝聚态物理问题的角度,

HXPES 还很难能提供比 SXPES 更多的选项. 首先, 元素周期表中绝大多数元素的特征峰, 亦即电离截面最大的能区, 均在 SXPES 波段之内. 其次, 虽然 SXPES 和 HXPES 获得的相同 E_B 区间的 EDC 谱具有可比性, 但 XAS、CFS、CIS 等其他模式由于在不同激发光子能量下所遵循的偶极跃迁、四极跃迁选择机制不同[56,57], 因此, 在不同吸收边所得到的信息没有直接的可比性. 最后, 表面灵敏在许多研究中是必须的, 如表面态、表面界面、表面吸附及表面上化学反应机制等研究[58~62] 均寄托于这些手段的表面灵敏特性才得以实现.

在光电子发射过程中电子逃逸深度随出射电子动能的变化关系, 除用于发展相应的实验技术以探索物质不同层面, 如真空紫外到软 X 射线范围研究具有表面特征的信息, 利用真空紫外激光研究代表体相特征的价带信息, 利用 HXPES 消除在 SXPES 信息中掺杂的表面信息获取具有 “纯正” 体相特征的芯能级等信息外, 当通过改变样品表面与入射光之间的几何构型, 对于出射电子的逃逸深度进行调制时, 可以研究表面组分与表面以下衬底之间形成的界面效应, 并可作为表面化学反应进程的一种有效监测手段.

调制入射光与表面夹角可分析表面发生的化学过程、实时监测原子分子的吸附、解离进程, 在理解和设计催化剂时具有重要的意义. 监测化学反应的能力对理解和设计催化剂具有重要意义. 近年来实时监测表面化学反应进程研究的深入越来越显示实验方法的有效性[63,64]. 第三代同步辐射 X 射线光源及高速电子学技术的进展大大缩短采集高分辨光电子能谱所需的时间. 目前对一些化学反应, 如分子吸附与解吸[64]、乙烯到乙烯的三聚合形成苯[65]、烯属烃的环氧化作用等均可以实时监测[66]. 所提供的有关化学态的信息对于表面反应的研究具有重要意义. 对于样品外加脉冲电压的一种新方法作为特殊应用可以使时间分辨达到毫秒量级[67].

通过改变出射光电子的发射角, 角分辨 XPS(AR-XPS) 提供样品表面以下 0～10nm 深度范围内具有表面特性调制信息的 XPS 信号. 这里光电子发射角是相对于样品表面法线的夹角. 当发射角 θ 发生变动时, 光电子的逃逸深度 d 为

$$d = \lambda_e \cos\theta \tag{11.4}$$

式中, λ_e 为电子在材料体系中非弹性平均自由程[38,39]. 式 (11.4) 表明, 在 AR-XPS 谱中, 表面特征最弱的信息来自光电子发射角为沿着表面法线方向时的角度, 即 $\theta = 0°$. 该取向使所探测深度最大化, 并使从深度为 λ_e 逃逸出来的电子依然保持该深度的特征能量. 当光电子发射角度离开法线朝样品表面方向改变时, 沿着法线方向发射的光电子在保持特征能量的同时其逃逸深度变浅. 当角度从 0° 变到 75° 时, 在法线方向能够探测的深度减小约四倍. 光电子能谱作为样品表面以下深度函数进行记录时, 对于探视样品近表面组分变化提供无损伤手段[68]. 然而, 对于所获取数据的解释需要格外谨慎. 这有几方面原因[69]：首先, λ_e 对于所研究材料具有身

份特征依赖性, 尤其在层状体系. 该现象导致深度 — 角度关系偏离式 (11.4); 其次, 使用掠入射角, 即高发射角时将增加光电子能量在表面激子带的损耗.

3. 光电子传输机制

探测光电子时, 其激发以及从电子轨道的逃逸过程比在图 11.4 中所描述的要复杂得多. 样品作为多电子系统, 始终与光电子发射过程相关. 从光电子能谱获得信息的精确性角度, 只要能谱没有显著地受到电子关联效应的影响, 或从实际需求的角度出发, 如果并不对毫电子伏尺度的变化, 如峰形、伴峰以及能带色散细节感兴趣, 则不必考虑多电子体系, 单电子图像可以作为近似, 用以理解光电子能谱揭示的现象.

电子从其基态被激发、在样品体系中传输、从表面逃逸, 再到被电子能量分析器探测要经历一系列输运过程. 为理解和解释实验能谱, 近几十年发展了一系列理论假设和模型[70~73]. 关于光电子输运的各种理论描述, 其最终目标均一致, 即为最大限度地正确理解和解释所观察到的实验结果. 在实验结果的讨论中比较广泛应用的光电子传输机理有三个. 它们的侧重点各有不同.

一是光电子传输三段论模型 (three-step model). 这是一种经典的描述. 认为采集到的光电子能谱, 对应于自体系中被移走的一个电子的单电子谱函数 $A(\varepsilon)$. 当由固体出射时, 该光电子来自表面以下特定距离, 在出射过程中会有一定的能量损失. 基于对光电子发射过程的形象理解, 在 20 世纪 60 年代, Berglund 和 Spicer 提出半经验模型[31], 包括光电子最初的激发、向样品表面的输运和从表面穿越等独立的三步. 很显然, 三段论描述只能作为一个近似. 这一模型可以由谱函数与一个损失函数的卷积付诸实施[74]. 三段论模型虽然经典, 然而实用、清晰.

二是光电子传输一段论模型. 由 Pendry 等[71,75] 引入的一段论模型 (one-step model), 把初始激发、光电子输运到表面, 以及在表面势垒的散射作为单一的量子力学相干过程处理. 一段论模型基本上以单电子近似作为其基础, 目前较多应用于光电子能谱价带结构及表面效应的描述[70,76~78]. 在一段论模型中包括偶极矩阵元以及表面光电子发射 (对应于电磁场梯度的发射, 如文献 [79]), 但并不包括非本征损失 (extrinsic losses). Caroli 等[80] 根据 Schaich 和 Ashcroft[81] 的三个电流关系式发展了一段论模型的完整理论. Caroli 等的理论使用了 Keldysh 的非平衡 Green 函数形式[82]. 虽然该理论精确, 也可从图表中区分出非本征损失, 然而从该理论却无法获得可实用的计算方案. 一段论模型的发展, 具有实用价值的光电子发射理论由 Feibelman 和 Eastman[83] 及 Pendry 开了先河. Caroli 等假设光电子终态为时间反演的 LEED(low energy electron diffraction) 散射态. Hopkinson 等则基于早期 LEED 的工作, 发展并给出了多重散射公式[84] 作为一段论模型的理论描述.

三是光电子传输突然近似 (sudden approximation) 与绝热近似 (adiabatic ap-

proximation) 模型. 突然近似与绝热近似, 在量子力学理论讨论动力学问题时, 属于对哈密顿 (Hamiltonian) 量在时间尺度上的两种极端近似. 一种近似情形假设所研究问题的 Hamiltonian 量从某一初始状态到其终态的转变, 经历非常短暂的时间 τ 即可完成. 对应于这种 Hamiltonian 量的突然变化, 以 $\tau \to 0$ 作为突然近似处理的依据, 即认为发生状态变化的部分在整个体系中是孤立的、瞬间完成的, 体系中其他部分对这一变化来不及做出反应, 状态变化就已完成. 另一种极端情形下, 假设所探讨问题的 Hamiltonian 量在 $[0, T]$ 区间内缓慢变化, 此时可以认为所探讨问题的状态在 $T \to \infty$ 极限时间尺度中变化. 在这个时间尺度上, 体系其他部分会对该状态变化做出相应的反应. 对应于这一过程的近似称为绝热近似. 光电子能谱实验研究中, 除所跟踪探索的主要研究对象以外, 在突然近似条件下把光电子能谱中出现的其他伴随现象归结为非本征效应 (extrinsic effect), 而在绝热近似条件下则把观察到的 “额外” 信息归结为本征效应 (intrinsic effect).

突然近似与绝热近似在光电子能谱实验研究中何者为先, 以是否观察到等离激元卫星 (plasmon satellite) 峰为条件[85]. 出现等离激元卫星峰, 则认为是突然近似过程的结果. 等离激元卫星峰减弱或消失则认为是绝热近似过程的增强或突然近似条件的失效. 在突然近似模型中, 假设被激发的光电子 (photoelectron) 先于留在其背后的光空穴 (photohole) 发生弛豫离开了样品体系[86~88]. 历史上, 曾把深埋于费米面以下的芯能级光电子发射作为突然近似条件得以实现的重要载体[86,87], 通过监测等离子激元损失(plasmon loss) 峰强度, 以其强度的减弱作为突然近似向绝热近似区域的接近标志[89]. 绝热近似被认为出现在动能 15~20eV[87]. 然而, 近来在高温超导体系价带谱研究中, 即使使用 6eV 的激光作为激发源, 出射的光电子动能在 2eV 以下时, 也出现非常锐的等离子激元峰. 由此认为在价带区间、极低能量段出现等离激元峰导致突然近似模型的破产. 据此是否可以认定突然近似模型真的失效, 还需进一步探索. 实际上, 如掺杂的高温超导体系一样, 在掺杂的庞磁电阻 (colossal magnetoresistance, CMR) 体系价带区间同样出现等离激元峰[90]. 在传统的绝热近似区域, 两个至今未能最终解决其高温超导根源及庞磁电阻机理的掺杂体系在极低动能空间出现能够由突然近似模型描述的实验现象, 似乎不能简单地作为否定几十年以来理论探索和实验结果所认可的模型的依据. 这里可能需要从这两个体系自身的特殊性去探索问题的症结所在. 最终, 有可能两个模型依然如故, 而这两个掺杂体系的等离激元峰则把对问题的探索研究引向解决它们自身问题的正确方向.

4. 光电子发射与俄歇电子发射

电子能谱实验中, 入射粒子, 即光子作为探针, 而出射的电子作为观测量, 对于出射电子动能进行分辨扫描. 获得的结果对应于所研究体系中原子、分子内部电子

轨道的结构信息. 光子入射及电子出射过程可以由图 11.7 表述. 当入射光子能量足够高, 以至于能够激发特定轨道上电子, 并使其发生电离, 探测到的电子能谱, 按电子动能大小分布对应两种不同过程产生的光电子谱：一为单电子直接电离发射的光电子谱; 二为双电子间接发射的俄歇电子谱. 入射光子能量不同时, 探测的电离发射谱与俄歇谱的动能分布遵守不同的能量守恒关系式. 直接电离过程与受激轨道电子直接相关, 而双电子过程则与激发电离后产生的离子激发态的后续弛豫过程有关. 在光电子能谱中, 这两个过程产生的光电子均同时出现. 为此, 对一个体系进行光电子能谱实验研究时, 首先确定体系中都有什么元素要进行宽谱测量, 而后确定测到的各峰来源于直接电离过程还是双电子俄歇过程. 需要进行至少两个不同激发光子能量的宽谱扫描, 用以区分和确定单电子发射过程和双电子过程. 其依据就是利用两种过程遵守不同的能量守恒机制：对不同的入射光子能量, 直接发射电离谱峰位在束缚能空间保持不变, 以及双电离俄歇谱峰位则在动能空间保持不变原理.

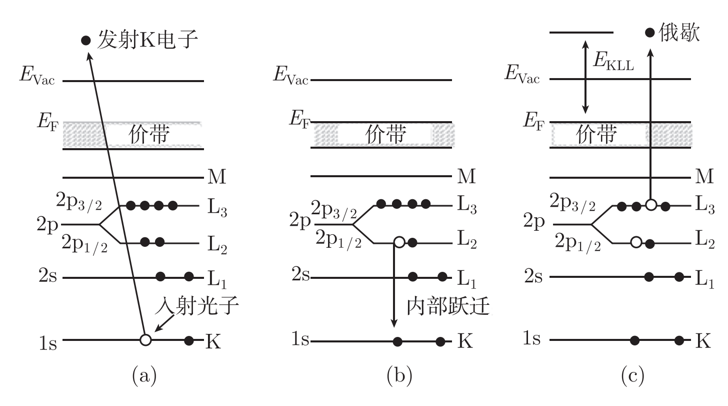


图 11.7 显示光电子发射以及其后发生的使体系从高势能位向比较稳定的低势能位连续变化的过程

(a) 体系吸收入射光子能量, 激发一个电子到真空能级区域, 在 1s 轨道留下一个空穴; (b) 离子内部 L_2 轨道电子弛豫填充 K 轨道空穴; (c) L_3 轨道电子以俄歇电子形式发射

直接电离发射光电子谱以发射单电子为其特征. 图 11.7(a) 表示激发 K 轨道电子, 原子内所有轨道电子相对于费米边 E_F(或真空能级 E_{vac}, 其功函数 $\Phi = E_{vac} - E_F$) 具有确定的势能, 按 K, L_1, L_2, L_3, M, $\cdots$ 顺序排列, 即通常说的束缚能 E_B. 当入射光子能量 $h\nu$ 不同时, 从特定轨道 K 出射的电子动能 E_{kin} 克服了势能 E_B 的势垒后按 $E_{kin} = h\nu - E_B - \phi$ 发生线性变化. 当把探测到的、按动能 E_{kin} 分布的光电子能谱转换为 $E_B = h\nu - E_{kin} - \phi$ 关系时, 在不同 $h\nu$ 时测量的同一个具有束缚能 E_B 的 K 轨道电子其 E_B 值所示峰位不变.

俄歇过程以双电子发射为特征. 俄歇电子的本质及其特征虽然在 1925 年由俄

歇通过云室 (cloud chamber) 实验已确立, 但对俄歇过程的详尽理解却是通过 X 射线研究的间接方法获得的[91,92]. 20 世纪 60 年代, 与 XPS 类似, AES(auger electron spectroscopy) 才逐渐成为一种有用的研究方法. XPS 与 AES 同时出现在一个谱中并能把它们从其背底散射信号分辨出来, 则是 50~60 年代 Siegbahn 及合作者发展的高分辨电子能量分析器出现之后才成为可能[93,94]. X 射线激发同时探测 PES 及 AES 是非常有效的实验手段, 相对于分别研究 PES 及 AES 谱能够获得更多的信息. 几乎与图 11.7(a) 同时连续发生的图 11.7(b) 与图 11.7(c) 为俄歇电子发射过程. 它们分别对应 L_2 轨道电子的弛豫, 即从高势能位的 L_2 轨道电子跃迁到低势能位 K 轨道上的空穴, 由此势能位变化所产生的剩余能量 $\Delta E(L_2 \rightarrow K$ 的能量) 被 L_3 轨道电子 (称为俄歇电子) 携带逃逸原子体系, 并被电子能量分析器所探测. 该俄歇过程简写为 KL_2L_3, 所探测到的俄歇电子能量 $E_{KL_2L_3}$ 通常以能量守恒关系式表示为

$$E_{KL_2L_3} = E_K - E_{L_2} - E_{L_3} - \Phi - E_{hh} \tag{11.5}$$

式中, E_K 为 K 轨道电子束缚能; E_{L_2} 与 E_{L_3} 分别为 L_2 和 L_3 轨道电子的束缚能; Φ 为设备功函数; 而 E_{hh} 则为电子弛豫和发射所遗留在 L_2 和 L_3 轨道上两个空穴之间的相互作用能. 所探测的俄歇能量与入射光子 $h\nu$ 没有直接的关系, 而是通过 E_K 以及后续其他轨道电子的相应弛豫以间接的方式与之相连.

光电子能谱与俄歇电子能谱之间的异同, 可以通过图 11.8 予以说明. 这是 Cu 自费米能级到 2p 轨道之间的宽谱扫描, 分别用 Mg 的 Kα 1253.6eV 和 Al 的 Kα1486.6eV 光子作为激发光源. 可以看到, 当所测两个 EDC 谱在束缚能空间排列时, 所有来源于相同轨道电子的直接电离、发射的光电子峰处于相同的束缚能位置, 如 2p、3p 可直观看到的峰位; 而来源于双电子发射过程的俄歇电子 LMN 则在此束

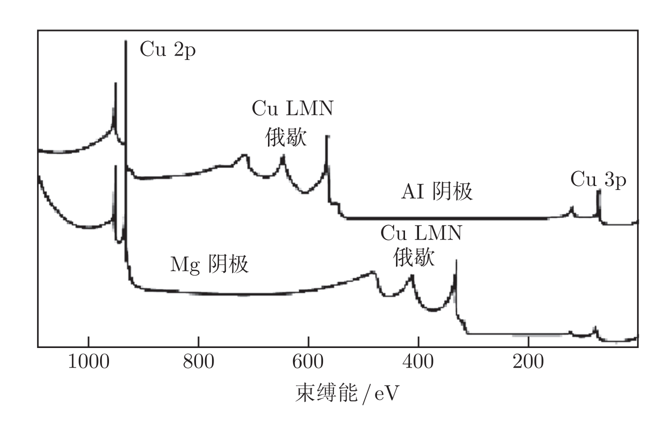


图 11.8　Cu XPS 谱, 示意性显示用 Mg 的 Kα 和 Al 的 Kα 阴极 X 射线源作为激发光源时俄歇谱峰[95]

缚能空间对应于激发光子能量差了 $\Delta E = (1486.6 - 1253.6) = 233\text{eV}$. 反过来, 如果把这两个谱按动能排布, 在两个激发光子能量下, LMN 俄歇峰则会出现在相同的位置, 而束缚能谱峰则会相差 233eV.

分析和讨论光电子能谱与俄歇电子能谱时, 两者均需指明所探测到的电子来源于特定原子的哪一层、哪一轨道、哪一角动量等细节, 两种谱的标记方法有所不同. 如在图 11.7(a)~(c) 中, 每一个原子壳层及轨道均用左右两列不同的标记符号给出. 左边的用于光电子发射谱的标记, 而右边的则用于俄歇谱的标记. n 下方数字为主量子数, 右边带有下标的为轨道电子角动量 $J = L + S$. 通常 s 轨道 $J = \pm\text{s}_{1/2}$, 一般以不带下标的 s 标记. 在光电子能谱中以 $2\text{p}_{3/2}$ 表示出射的电子来自主量子数 $n = 2$, 轨道角动量为 $J = 3/2$ 的轨道. 在俄歇谱中, KL_2L_3 也表示为 $\text{K}\rightarrow\text{L}_2\text{L}_3$, 来自 L_2 或 L_3 轨道的一个电子填充 K 轨道上的空穴, 然后第二个电子自 L_3 或 L_2 轨道逃逸, 并作为俄歇电子探测到. 原子轨道标记、电子轨道及电子相关的各种动量的计算可参阅经典著作[56,96].

表 11.1 中光电子能谱与俄歇谱来源标记规则, 用于标记原子内空穴. 轨道电子角动量 s、p、d、f 等的下标表示总空穴动量, 即表示形成空穴、具有该量子数的电子被移走.

表 11.1 光电子能谱与俄歇谱来源标记规则

n	$\text{s}_{1/2}$	$\text{p}_{1/2}$	$\text{p}_{3/2}$	$\text{d}_{3/2}$	$\text{d}_{5/2}$	$\text{f}_{5/2}$	$\text{f}_{7/2}$
1	K						
2	L_1	L_2	L_3				
3	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5		
4	N_1	N_2	N_3	N_4	N_5	N_6	N_7
5	O_1	O_2	O_3	O_4	O_5	O_6	O_7
6	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5		
7	Q_1						

11.1.3 软 X 射线光电子能谱

1. 芯能级光电子能谱实验模式

光电子能谱实验主要分为两类, 即 ARPES 角分辨实验和 PES 光电子发射 (对角度不进行分辨的角积分) 实验. 角分辨实验主要在光子能量 10~40eV, 这主要是因为在该区间最适宜于对能量和动量进行分辨, 且该类型的实验主要用于研究费米面的绘制和能隙结构. 即使在同步辐射高亮度、极化度可控、能量可调等优势条件下, ARPES 实验仍然多数在常规实验室光源条件下进行. 角分辨光电子能谱多用于研究各向异性, 如有序膜或单晶样品表面电子结构, 而角积分光电子能谱则可用于各向异性和各向同性体系电子结构的研究. 角分辨光电子能谱实验对出射光电子

的探测的立体角非常小, 如在 $0.1^\circ \sim 2^\circ$. 因此, 角分辨光电子能谱实验中出射光电子的数目作为光子能量、出射电子动能和出射电子与样品平面法线方向之间的夹角等三个变量的函数进行测量. 角积分光电子能谱实验则要求立体角尽可能地大, 所探测的光电子数目只是作为光子能量和出射电子动能的函数进行记录, 比角分辨光电子能谱实验少了一个变量.

当光子能量超过 ARPES 实验能够进行的能量、动量分辨范围时, 光电子能谱实验便过渡到芯能级以及共振发射光电子能谱区间. 在这个能量范围内, 有足够的理由相信同步辐射光源是唯一可行的选择. 正是由于同步辐射光源能量连续可调等特性, 在芯能级 PES 区间发展出能够充分体现并利用这一特性的一系列实验模式. 过去二三十年中, 这些实验模式已经成为传统的实验技术. 由于它们存在内在联系, 因此, 充分利用不同的模式对特定的系统进行比较完整和全面的光电子能谱研究, 有可能得到比较全面的信息, 从而对其物理性质有更深入的认识. 下面介绍的几种同步辐射光源所独有的实验模式, 同时也是研究芯能级时常用的基于同步辐射光源能量连续可调性为特色的基本实验模式.

1) X 射线吸收谱

通常需要对两种类型的 X 射线吸收谱加以区分. 第一类为关注并研究吸收边附近发生的共振情形的 X 射线吸收谱, 通常有三类谱: 称为 X 射线近边结构(X-ray absorption near edge structure, XANES)[97], 近边 X 射线吸收精细结构(near edge X-ray absorption fine structure, NEXAFS)[98] 和 X 射线吸收谱(X-ray absorption spectroscopy, XAS)[99]. 一般认为, 近边精细结构来源于被激发的电子在芯能级态与局域价态之间的跃迁. 关于近边所探测到的 NEXAFS、XANES 或 XAS 结构究竟来源于什么样的过程, 过去几十年里在建立理论模型、对其进行解释方面以 3d 过渡金属 2p 近边 XAS L_2 与 L_3 比值失调为例, 不乏争论素材[100~103]. 这里不可回避的问题是, 对于不同体系如 3d、4d、4f、5f 等元素体系获得的 XAS 谱, 不得不用各种不同的理论模型去拟合、解释, 即使对同一个元素不同近边 XAS 谱如 4f 元素的 3d→4f 与 4d→4f 谱, 也需要从不同的角度去理解[104]. 目前, 还没有一个理论能够自洽地对所观察到的所有近边 XAS 谱提供统一的解释平台. 第二种类型的吸收谱属于非共振区域探测的吸收谱. 在其区域测量的吸收谱称为扩展 X 射线吸收精细结构 EXAFS 谱 (extended X-ray absorption fine structure)[97]. EXAFS 实验多在元素 K 边进行, 而 XAS 实验则在轻元素 K 边, 过渡金属及其他重元素多在 L、M、N 等阈值边进行实验.

XAS 谱用透射法进行测量, 如图 11.9(a) 所示, 入射强度为 I_0 的光子通过厚度为 d 的样品, 探测到的光子透射强度为 I_t. 当入射光子能量接近吸收边阈值附近时, 测量到的 I_t 值急剧下降, 对应于体系内芯能级电子吸收光子发生激发导致透过光子数的损失. 在实际实验中, 由于 XAS 多用软 X 射线波段, 其透射深度有限, 对于

样品厚度 d 的要求极为苛刻. 另外, 除了具有很好延展性的金属外, 许多样品体系很难做成自支撑且厚度适宜于透射实验的薄膜. 为此, 发展了电子产额法、荧光法等其他更易于实现的方法. 图 11.9(b) 为全电子产额TEY(total electron yield)XAS. 透射 XAS 与 TEY 谱的等效性已经由对比实验结果所证实[105], 在软 X 射线波段范围内, 已经几乎不用透射 XAS 实验方法. 由于硬 X 射线穿透厚度远高于软 X 射线, 透射法在 EXAFS 实验中依然广泛使用.

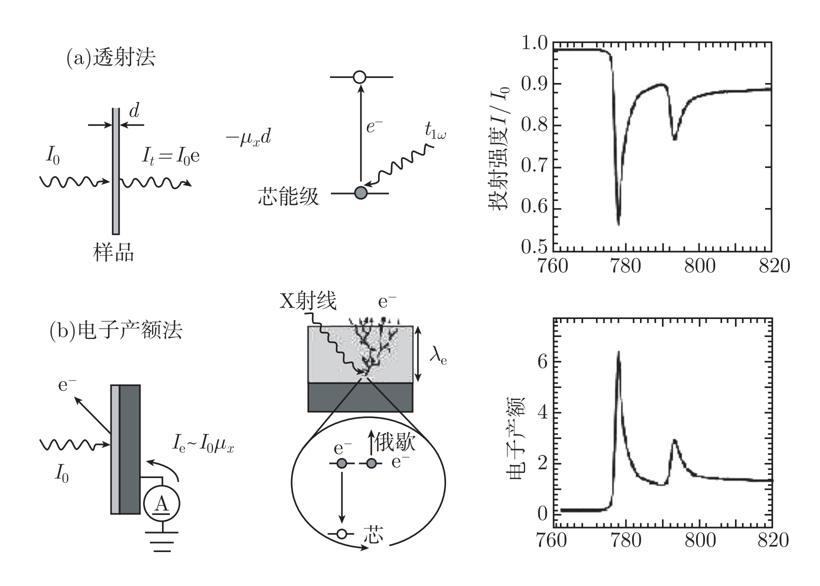


图 11.9　测量 XAS 的两种常规方法几何布局示意图. 中间为在测量透射及全电子产额时, 在被测体系内可能发生的电子激发示意. 右边两个谱对应通过透射法和全电子产额法获得的 Co 金属 2p 边 XAS 谱

图 11.10 为 Gd_2O_3 薄膜 Gd 4d→4f 全电子产额 XAS 谱, 光子能量 $h\nu$ 范围为 130~185eV. 在内 149.5eV 处的强度最大的峰为主峰, 其前边的小峰称为边前峰. 在稀土金属 4d→4f XAS 中出现的不同于其他吸收边及元素的增强峰称为巨共振现象[106]. 一般来说, 测到 XAS 谱后, 根据其峰结构选择一些能量点, 如图 11.11 所列能谱便是依据 XAS 的峰位采集获得. 边前 125eV 及边后 160eV 及以上均为非共振光电子发射谱, 而在其间的能量点则为共振区域内能谱, 峰顶能量点及谷底能量点分别对应于共振增强和共振弱化共振谱.

2) 能量分布曲线模式

在能量分布曲线 (energy distribution curve, EDC) 模式中入射光子能量 $h\nu$ 固定, 探测的是电子数目 $N(E_k)$ 随出射电子动能 E_k 的变化; 当所用的光子能量 $h\nu$ 与常规 X 射线光源能量相近时, 所得到的 PES 谱与用常规光源进行 XPS 或 UPS

测量所得结果基本上是一样的, 即所探测到的光电子主要是通过直接过程产生; 与使用常规光源所不同的是, 进行同步辐射 PES 时, 若所用的光子能量与进行 XPS 和 UPS 的光子能量不相等时, 由于所测体系电子能级电离截面是入射光子能量的函数[5], 同一个峰位所对应的出射电子数目 $N(E_{\mathrm{k}})$, 也就是谱峰强度不同. 当光子能量调制到所测体系特定吸收边时, 除了直接光电子发射过程以外还会出现增强的间接光电子发射过程[6,107], 即类俄歇过程 (Auger-like process). 在吸收边附近由于直接过程与间接过程的叠加, 相对于只发生直接过程, 某些谱峰强度发生显著的增强. 在图 11.11 中, 当光子能量小于 125eV 时, 相对于 Gd 的 4d 轨道来说属于边前非共振辐射谱; 而当光子能量大于 160eV 时所测到的谱, 则属于边后非共振辐射谱. 共振与非共振区域通过图 11.10 中 XAS 谱来确定.

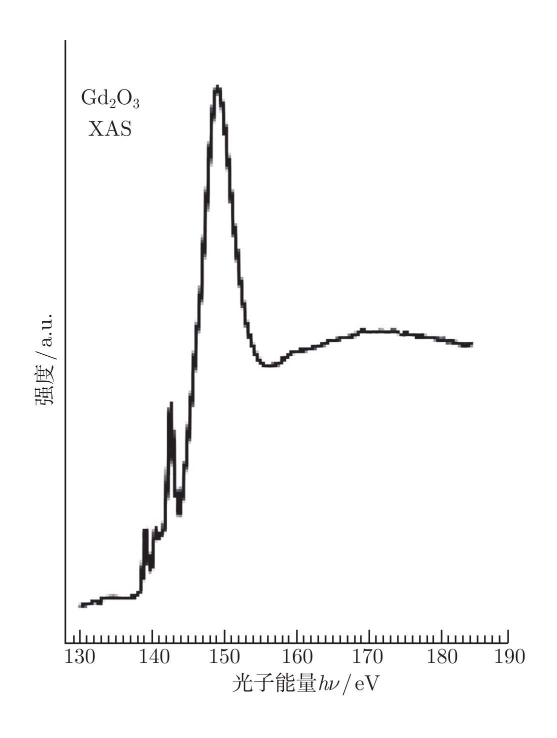


图 11.10 Gd_2O_3 薄膜中 Gd 4d→4f 全电子产额 XAS 谱

3) 共振发射光电子能谱RESPES(resonant photoemission spectroscopy, RESPES)

在 EDC 模式下, 把同步辐射光子能量调到吸收边所得到的 PES 叫做共振发射光电子能谱. 概括地说, 在 EDC 模式下, 在同步辐射光光子能量与常规光光子能量相近时, 或者更准确地说, 当光子能量远离拟进行测量的轨道阈值时获得的光电子能谱数据中态密度分布只与该光子能量下的电子电离截面相关; 而在吸收边附近

当光子能量在轨道阈值范围内时, 光电子发射则发生共振效应而得到 RESPES 谱. 共振发射 RESPES 谱中所观察到的增强是激发特定的芯能级, 而探测的光电子能谱能量区间可涵盖所激发芯能级与费米能级之间区域, 通常是探测费米边及其以下内 20eV 范围内的变化情况. 在图 11.11 中, 光子能量为 125eV 与 160eV 之间测得的谱, 称为 Gd 的 4d 共振发射谱. 125eV 与 160eV 之间的共振区域在图 11.10 中属于具有 XAS 结构的区间.

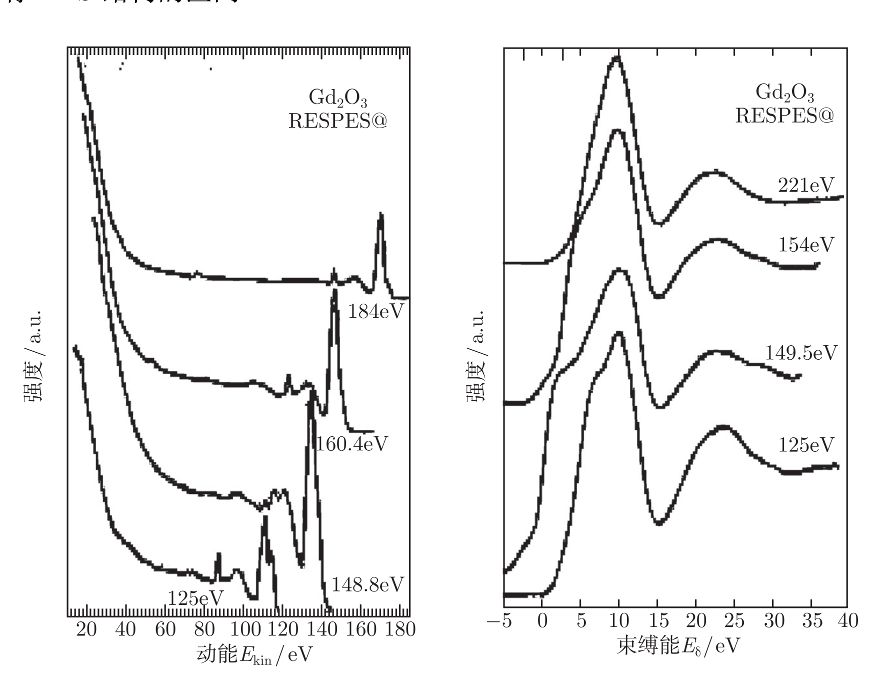


图 11.11　非共振 (off-resonance) 及共振 (on-resonance) 发射光电子能谱

4) 恒定终态谱模式

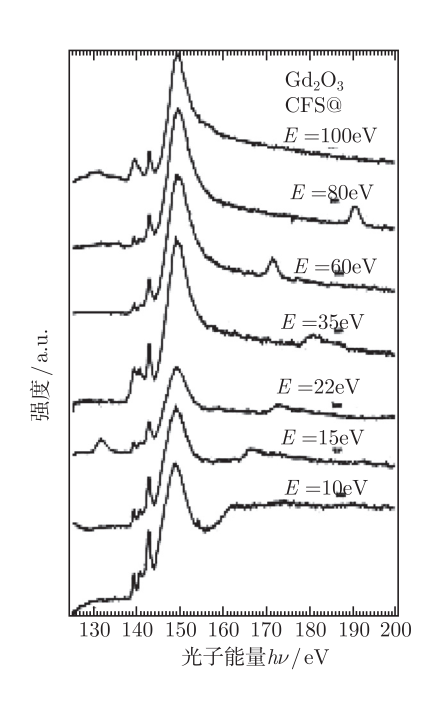
在恒定终态谱 (constant final- state spectroscopy, CFS) 模式下所探测的电子数目 $N(h\nu)$ 是入射光子能量 $h\nu$ 的函数, 属于电离截面探测实验. CFS 模式探测的是体系导带空态电子结构信息, 所得到的谱通常称为 X 射线吸收谱 XAS. 通过该模式可以得到所研究体系中特定元素费米边附近空态密度的大小, 即在此模式下, 如果处在束缚能为 E_b 的电子跃迁到费米边附近空态上, 在偶极跃迁选择定则允许的前提下, 费米边附近空态密度越大则 CFS 谱探测到的 XAS 峰的强度越大, 而跃迁到空态的电子寿命越长则 CFS 谱探测到的 XAS 峰越窄. 如果出射电子动能 E_k 设定为某一固定值, 若有束缚能 $E_\mathrm{b} \leqslant h\nu - E_\mathrm{k} - \varPhi$ 的电子逃逸出来, 则被探测到. 因此, CFS 模式下实际上是在 $\Delta E = (h\nu)_2 - (h\nu)_1$ 能量范围内以 δE 为步长, 对 ΔE

能量范围内出现的束缚能为 E_{b} 的所有能级进行扫描. 因此, 在步长为 δE 的每一个能量点所测到的电子强度代表在该入射光子能量下发生直接和间接光电子发射所产生的所有电子数目之和.

5) 恒定初态谱模式

在恒定初态谱模式 (constant initial-state photoemission, CIS) 模式下所探测的电子数目 $N(h\nu)$ 是入射光子能量 $h\nu$ 的函数. 它探测的是体系初态效应. 在此模式下固定 E_{b} 束缚能, 对入射光子能量 $h\nu$ 与出射电子动能 E_{k} 进行同步扫描. 通常与 EDC 模式中 RESPES 谱测量协同进行. EDC 模式中 RESPES 实验及 CFS 和 CIS 模式下的光电子能谱实验在同步光源条件下进行.

通常以 XAS 谱中各峰位为出发点进行共振发射 (on resonance and off resonance)RESPES 谱的测量, 而 CFS 模式则与 EDC 模式中所获得的动能空间 RESPES 谱测量协同进行. 也就是说, 在 E_{k}-RESPES 谱中选择一些特定的能量点, 将能量分析器扫谱动能固定在该能量点, 改变光子能量进行测量 (图 11.12). CIS 实验则需依据束缚能空间 E_{b}-RESPES 进行, 即选择图 11.11 能谱中合适的束缚能值, 然后将电子能量分析器的扫谱功能置于束缚能固定的位置 (图 11.12).



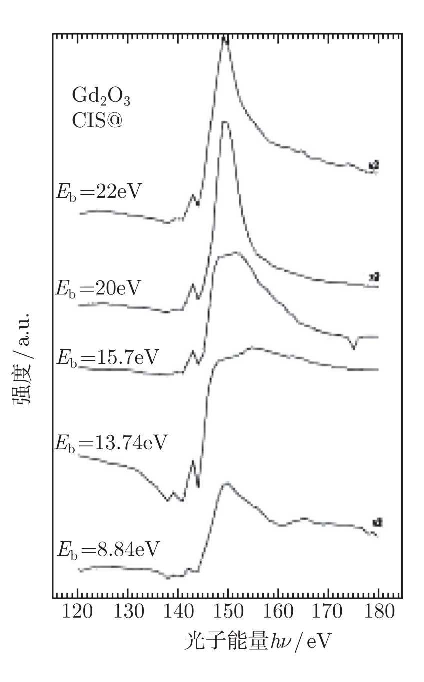


图 11.12　恒定终态谱 (CFS) 及恒定初态谱 (CIS)

2. 芯能级光电子能谱

光电子能谱分为芯能级光电子能谱和价带光电子能谱. 价带指费米边以下 20eV 范围内的区间. 价带电子态密度分布能谱可以在任何光子能量下获得. 但是, 对获得的价带谱进行定量或半定量的解释, 需要有量子力学的计算或拟合的配合. 单靠实验能谱很难获得直截了当和明确无误的结论. 当然, 在实验条件特定的情况下, 对于特定的问题通过系列价带光电子能谱实验, 可以获取态密度或谱峰位置发生系统变化的信息, 也可用来定性或半定量分析化学环境变化. 而在价带区间进行的角分辨光电子能谱, 相对于价带光电子能谱, 芯能级光电子能谱所表达的信息则要更直观、比较明确.

芯能级谱可以直观地反映所研究的原子所处的化学环境、原子在体系中相对含量等信息. 对特定芯能级进行精细测量 (较高的分辨率和足够好的统计性), 并对得到的谱进行解谱 (即利用谱峰拟合软件, 如 XPSPeak4), 可以获得有关元素价态信息. 进行特定能量下的共振发射光电子能谱实验, 可以获得价带电子结构信息以及与周围原子之间相互作用有关的信息. 至于芯能级光电子能谱提供的基本信息需综合分析.

来自芯能级的光电子, 也就是深藏于原子核与价带区域之间轨道能级上的电子, 意味着在其出射并在逃逸到真空能级之前会与路径上的电子发生各种多体相互作用. 这些相互作用会以各种不同的形式体现在所探测芯能级谱中. 多体相互作用包括与各种激发态之间的相互作用[15,108~120]. 由于各种屏蔽机理而导致的弛豫位移[117~124]、化学位移[19,124], 由于多重等离激元或电子–空穴对激发而导致的卫星峰[110,113,114], 相对于标准峰形的偏离则提供特定芯能级与环境之间的相互作用信息[119,120].

1) 化学位移

化学位移指同一种元素处于不同化学环境时, 因其化学价态不同导致其束缚能随化学环境的不同而变化. 这是 XPS 实验方法在早期被广泛用于研究各种化合物时, 光电子能谱中最早被广泛发现的现象, 也是 XPS 被称为 ESCA 而普及的重要途径之一. 化学位移的大小, 直接反映所研究元素与其周围其他元素之间键合程度或相互作用力的强弱. 即使是研究物理问题, 对于所研究体系中特定元素进行化学位移 (chemical shift) 方面的研究也是获得科学证据的重要方面. 作为化学位移最具代表性的 XPS 实验结果, 如图 11.13(a) 所示三氟乙酸乙酯 (ethyl trifluoroacetate, ETFA) 的 C1s 束缚能值[69], 也是观察到的峰与峰之间间隔最显著的体系之一. 同样是四个碳原子在聚异丁烯酸甲脂 (poly-methylmethacrylate, PMMA) 聚合物中, 图 11.13(b) 所示其束缚能位置没有 ETFA 中 C1s 那样明显劈裂[125]. 这两个实例属化学位移现象明确而又显著的情形. 因化学环境的不同而导致峰位劈裂通常在

内 10eV 以内. 许多体系中元素的化学位移量比较小, 需要较高分辨率和高统计性的实验数据进行峰位和峰形拟合才能分辨和确认.

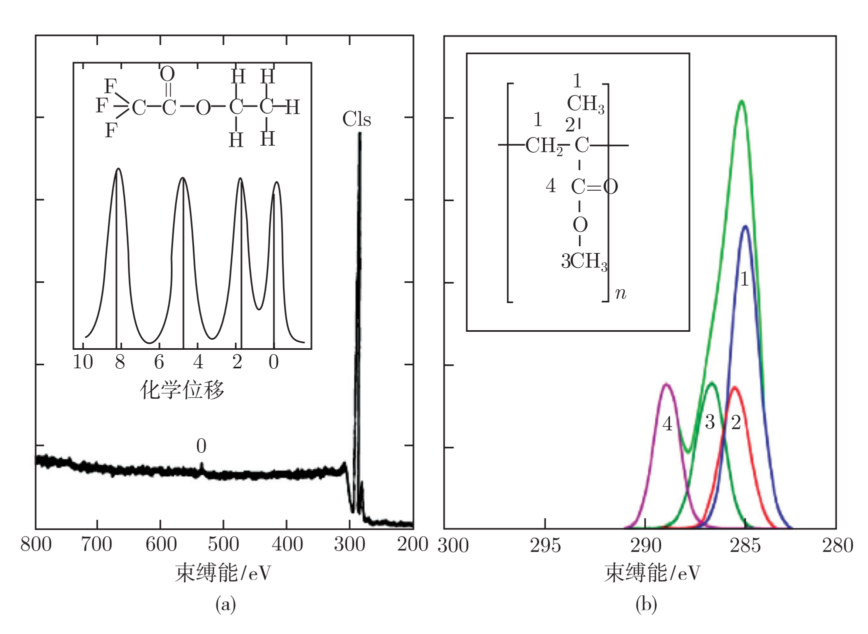


图 11.13 在三氟乙酸乙酯 (ETFA) 中的 C1s 的化学位移. 插图中四个碳峰对应于该分子中的四个碳, 其能量位置为相对值 (a), 同样具有四个不同化学环境的 C1s 在 PMMA 聚合物中的化学位移情形 (b). 峰位编号与碳原子在分子中的位置编号一致

以 C1s 芯能级作为例子, 用 PES 测量化学位移, 利用化学位移数据进一步探索所研究对象内在的各种科学问题, 已经从早期经典的只是为获取化学位移信息而研究简单体系[69,126], 逐渐扩展到综合利用化学位移与态密度判断体系内部同一元素不同化学环境状态分布[127], 到研究复杂体系如单壁碳纳米管与多壁碳纳米管中化学位移根源[128], 所研究体系 pH 与化学位移之间的内在关联性[129], 在 DNA/RNA 体系中碱基化学位移与其父系化合物之间的承袭关系[130] 等复杂问题. 研究化学位移与其他效应之间的关系, 如研究稀土 Yb 元素 4f 轨道空穴寿命与其化学位移之间的关系[131], 通过共振发射光电子能谱方法研究 CeN 体系混合价态与表面化学位移之间的关系[132]. 从单独芯能级 PES 谱判断化学位移的大小, 发展到利用其他测量手段与化学位移数据相结合判断研究对象在表面吸附并发生化学反应时的局域结构等问题[133,134].

化学位移的研究还有许多重要意义. 例如, 元素氢作为参与者在很多化合物中都有其身影, 但从光电子能谱研究的角度, 很难对其在化合物中的化学键进行直接实验研究. 但可通过间接的办法, 如对氢化 SiN_x 体系和未氢化 SiN_x 中 Si 2p 及价

带光电子能谱研究, 了解其在化合物中的作用[135]. 在 ABO_3 类型钙钛矿结构的体系中, B 为 Fe^{3+} 和 Fe^{4+} 时, 两种价态体系的化学位移并不显著, 为此给出体系具有强烈共价倾向的解释[136]. 离子轰击清洁样品表面, 在光电子能谱实验中被广泛应用. 如果用于清洁单质单晶表面, 可能是一个很好的手段, 但是如果用于清洁多组分体系, 如 SnO_2, 测到的谱峰可能不是 Sn^{4+} 而是 SnO 中的 Sn^{2+}[137]. 开展模型催化机理研究时, 通常通过特定有序晶体衬底作为支撑体, 在其上吸附一种或几种分子化合物观察特定元素化学位移, 以判断新的化学键的形成或强度变化. 通过不同价态具有不同化学位移量, 可以估算价态不同的元素化合键长[138]. 化学位移的测量与其他手段相结合可以用于进行准动态实验[139].

2) 自旋–轨道劈裂

自旋–轨道劈裂 (spin-orbit splitting) 是一个初态效应 (initial state effect), 也就是不因化学环境、实验条件以及其他可能的影响因素而有实质的改变. 它由电子轨道角动量 (l) 与自旋角动量 (s) 耦合而产生 (图 11.14). 其耦合原则在经典原子分子物理教科书中有详细的介绍[56,96], 这些耦合的实验结果作为标准参考数值已数据化, 在常规光电子能谱书籍中[6]、元素及化合物 XPS 手册[95] 中或某些元素周期表格中均可查到.

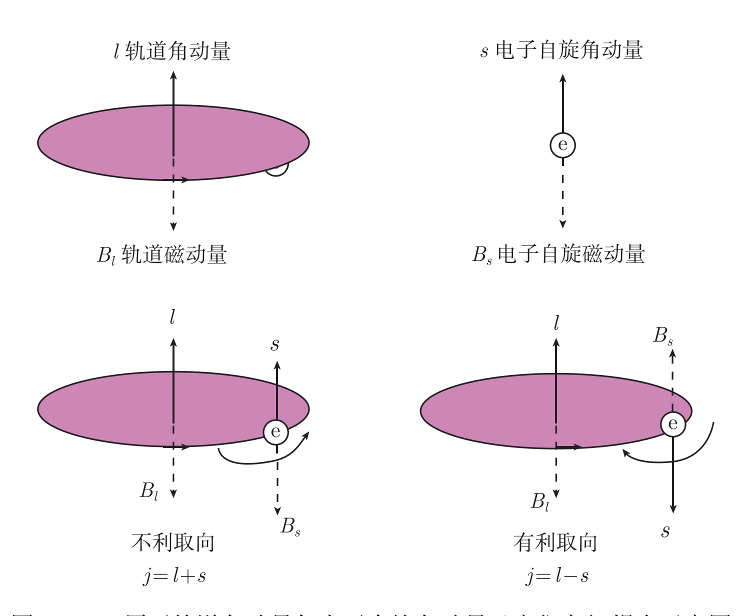


图 11.14　原子轨道角动量与电子自旋角动量及它们之间耦合示意图

自旋–轨道的劈裂导致总角动量具有 $j = l + s$ 和 $j = l - s$ 值. 在光电子能谱中出现谱峰位按总角动量 j 的大小劈裂的现象, 具有 $j = l + s$ 特征值的电子属于高动能、小束缚能, 其电子自旋向上; 而具有 $j = l - s$ 特征值的电子则为低动

能、大束缚能, 其电子自旋向下. 如自 2p 轨道发射的光电子, 其 $l = 1$, $s = \pm 1/2$, 其总角动量取 $j = 3/2, 1/2$ 两个值, 通常观察到的劈裂峰则以 p_j 表示, 即 $p_{3/2}$ 和 $p_{1/2}$, f 轨道则为 $f_{7/2}$ 和 $f_{5/2}$. 理论上, 在光电子能谱实验中观察到的谱峰的强度按总角动量的 $2j+1$ 多重度 (multiplicity) 分布. 如 $p_{3/2}$ 和 $p_{1/2}$ 谱峰的多重度分别为 $2j+1 = 2 \cdot 3/2 + 1 = 4$ 和 $2j+1 = 2 \cdot 1/2 + 1 = 2$. 这表示 p 轨道因自旋–轨道耦合效应劈裂为角动量分别为 $p_{3/2}$ 和 $p_{1/2}$ 的轨道, 由于探测到的电子发射强度与所激发轨道上电子数目成正比, 因而 $p_{3/2}$ 和 $p_{1/2}$ 谱峰的理论强度比值应约为 $4/2 = 2:1$; 这就是说, 如果 p 轨道为完全填满, 则在 $p_{3/2}$ 轨道上应有 4 个电子, 而在 $p_{1/2}$ 轨道上 2 个电子. $d_{5/2}$ 和 $d_{3/2}$ 谱峰的强度比值为 6:4, d 轨道上 10 个电子的分布则是 $d_{5/2}$ 轨道上为 6 个电子, $d_{3/2}$ 轨道上则为 4 个; $f_{7/2}$ 和 $f_{5/2}$ 谱峰的强度比值则应为 8:6, f 轨道上 14 个电子的分布是 $f_{7/2}$ 轨道上为 8 个电子, $f_{5/2}$ 轨道上则为 6 个. 但是, 实测到的谱峰劈裂强度的相对比值会因样品条件及其他因素而出现变化.

11.1.4 硬 X 射线光电子能谱

1. 引言

硬 X 射线光电子谱学 (hard X-rays photoemission spectroscopy, HAXPES 或 HXPES), 进行实验研究的光子能量范围为 2~15keV. HAXPES 作为科学研究领域里用来探索材料性质的手段, 属于新近进入实用阶段的 X 射线光电子技术[140]. 在 2005 年之前, 光电子能谱通常专指真空紫外到软 X 射线波段 (10~1500eV) 范围内进行的谱学实验. 事实上, 在 20 世纪 50 年代由 Siegbahn 及合作者进行了第一次 HAXPES 实验[141], 使用实验室 Mo $K\alpha_1$X 射线光源激发光电子和 Auger 电子探测金属 Cu 及 CuO 中 Cu 的 1s 束缚能的化学位移. 到 70 年代第一代同步辐射装置投入运行, 出现同步辐射光源后, 提供可调、单色化及极化光子束成为可能, 进行了 HAXPES 实验的可行性尝试, 在 8keV 光子能量下对 Au 的 4f 及 Ag 的 3d 等束缚能进行测量[142], 在第二代光源上也进行了类似的尝试[143,144]. 虽然科学上具有重要意义和实用价值, 然而 HAXPES 实验技术未能成为实用、有效的实验方法. 在过去几年里, 伴随高通量、高亮度第三代同步辐射光源的建成, 如欧洲同步辐射装置 (europian synchrotron radiation facilty, ESRF), 日本 SPring-8, 美国先进光子源 (advanced photon source, APS) 等, 在这些实验室开始争先恐后地建造硬 X 射线光电子能谱光束线和实验站. 在短短的几年时间里, 仅在 SPring-8 光源, 通过建造新光束线或改变已有光束线研究方向的办法, 投入 5 条光束线 (BL47XU、BL39XU、BL46XU、BL19LXU、BL15XU) 作为专用 HAXPES 实验站. 这从一个侧面反映了研究领域对于硬 X 射线光电子谱学的强烈需求. HAXPES 实验技术直到最近都未能成为常规实验工具, 且相对于软 X 射线光电子能谱 (SXPES) 晚了近半个世纪, 其原因是多方面的. 阻碍其发展的关键问题的相继解决, 最终将

其推上了与 80 年代 ESCA 技术遍地开花类似的舞台. 而且, 目前基于 HAXPES 开展的实验研究, 大有将基于 SXPES 做过的实验重新再来一遍, 从中发现遗漏信息的趋势. 当然, 通过 HAXPES 实验, 确实在 SXPES 实验中发现不曾确认的现象和信息.

进行 HAXPES 实验, 需要高通量、高分辨的光源. 在样品表面的通量需要至少要达到通常软 X 射线情况下的通量. 还需要满足能量分辨率也要达到与 SXPES 可比的程度 (即内 100meV). 与此同时, 元素同一个芯能级在硬 X 射线波段的电离截面比软 X 射线电离截面小几个数量级[5,145]. 这就要求电子能量分析器的电子学系统极其灵敏、低噪声又抗干扰, 能够在电子动能 5~10keV 范围内稳定工作. 这些问题在过去的 10 年已经获得解决, 为使 HAXPES 实验手段进入实用阶段铺平了道路[146].

2. 硬 X 射线光电子能谱

在 HAXPES 谱学技术的发展和应用方面, 经过半个多世纪的积累已经存在大量 SXPES 谱学结果以及据此遗留下来有必要进一步探索的科学问题, 就没有该谱学技术方面的前辈像 ESCA 技术面世时的前辈那样轰轰烈烈, 而是多了一份深思和成熟, 直接在比较高的起点上开展对物理本质问题的研究. 在短短的几年里, 在有限的几个 HAXPES 实验装置上, 主要针对 SXPES 所不曾涉及的方面, 如深度信息、体相信息、界面信息以及真实环境条件下信息的获取等方面取得了进展, 对于解决至今悬而未决的问题将是至关重要的.

1) 深度探测和分析

将 HAXPES 实验牵涉到的深度探测及分析的问题区分为既具有显而易见的不同特性, 同时又有内在相互关联性的两个问题进行介绍和讨论. 为使问题的介绍和讨论简洁, 定义两种深度, 即分别为相位空间深度分布 (phase space depth distribution) 和几何空间深度分布 (geometric space depth distribution). 相位空间深度分布指在原子核中心势能场约束下轨道壳层上电子能级的分布; 而几何空间深度分布则为通过 HAXPES 数据获得的关于特定元素同一个能级相对于表面位置的空间分布. 软 X 射线波段, 出射电子的动能与其逃逸深度具有指数关系. 逃逸深度从几个埃到 20Å, 当相空间较深时, 几何空间提供的信息基本来自于表面层原子.

2) 空间深度与探测角度

图 11.15 显示 Ni-Cu-Cr 合金体系中 $Cu2p_{3/2}$ 的谱峰[147]. 利用不同波长 X 射线采用大探测夹角 (take-off angle, 样品表面与探测器之间的夹角) 进行测量时, 同一相位空间在不同激发光子能量条件下的分布情形一览无遗. 在该合金体系中, 当用 Al-Kα 线进行实验时, 其探测深度范围内没有探测到 Cu2p, 首先表明 Cu 并没有在最外层表面区域分布, 其次说明 Al-Kα 线不足以激发 Cu2p 电子. 当用 8keV

光子能量时, 在同样角度时探测到很强的 Cu2p 态密度, 表明在该激发光子能量下足以覆盖 Cu2p 相空间. 该图谱同时也表明在高能量条件下能够探测到表面以下较深几何空间分布. 最后这一点通过图 11.16 看得更清楚一些. 由于该 Ni-Cu-Cr 合金体系在 $CO+H_2+CO_2+H_2O$ 混合反应气体内在较高温度下进行过处理, 图 11.16 显示该体系中所有元素主峰在 8keV 光子能量下态密度随探测角度的变化情形. 从图 11.16(a)~(e) 可以看到该体系中最易氧化的元素为 Cr 金属, 在表面层分布的元素主要为 Cr-O-C, 而 Ni-Cu 等元素则主要分布在 Cr-O-C 表面层以下空间.

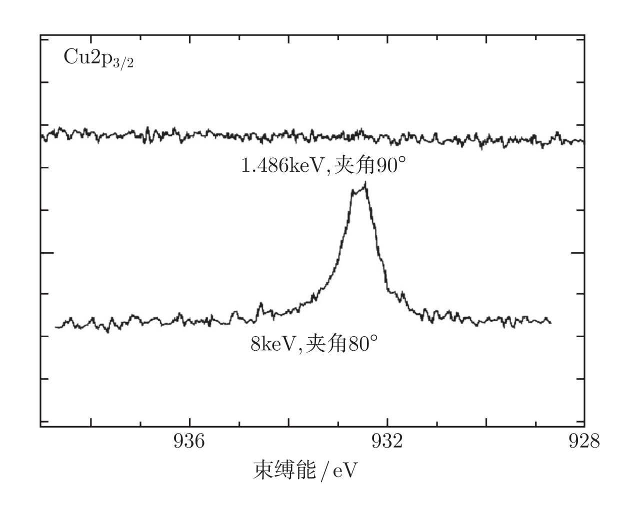


图 11.15 Ni-Cu-Cr 合金中 $Cu2p_{3/2}$ 谱峰 XPS 谱, 分别用 Al-Kα 射线 (1.486keV) 和硬 X 射线 (8keV) 在大探测夹角条件下探测获得[147]

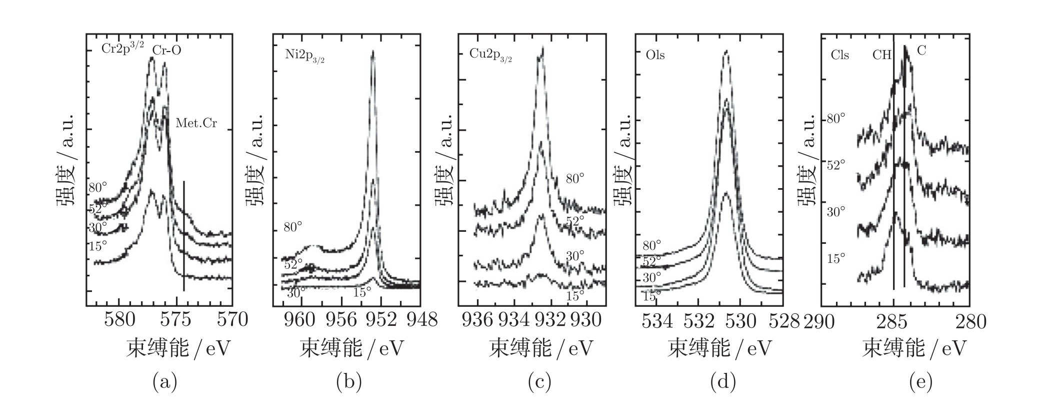


图 11.16 Ni-Cu-Cr 合金在 8keV 光子能量激发时 Ni-Cu-Cr 合金体系中及表面的所有元素组分的角分辨 HAXPES 谱

3) 空间深度与激发能量

如果说上述实例把相空间和几何空间的问题混合到一起, 对于何者优先难以进行明确的区隔, 图 11.17 则显示在消除相空间因素的前提下, 元素几何空间深度分布与激发光子能量之间的显著关联度[148]. 这是在人工构造的样品体系上进行改变光子能量, 精确测定元素几何空间深度分布的实验. 该样品体系的特点, 首先在玻璃载体上镀一定厚度的 ITO 氧化物, 在其上再镀上 80~100nm 厚的聚合物体系. 光子能量为 2000~6000eV 时, 看不到 In3d 的信号, 而在 6000eV 以上时, 看到 In3d 态密度随光子能量的提升在增强. 在 9000eV 时, 电子逃逸深度已经远超 100nm, 此时便看到 100nm 厚聚合物薄膜下方 In3d 轨道电子态密度, 像在低激发光子能量测得的表面信号那样清晰可见.

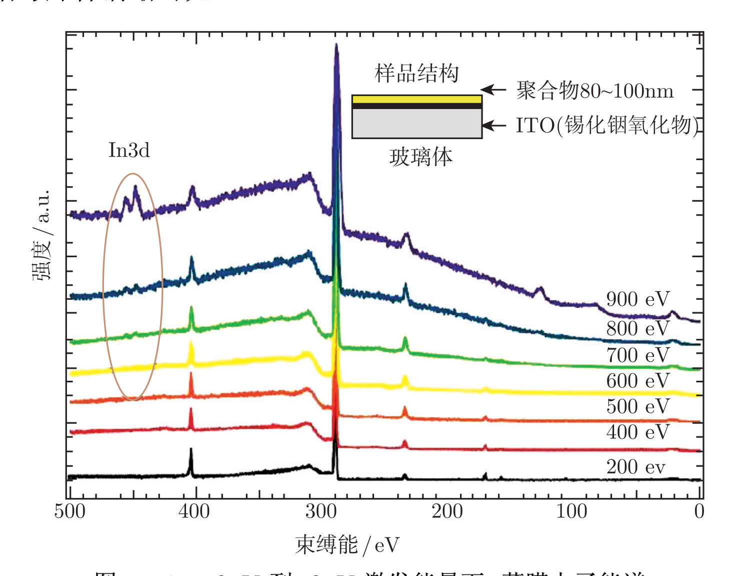


图 11.17　2keV 到 9keV 激发能量下, 薄膜电子能谱

深藏于 100nm 厚下方的 In3d 芯能级随光子能量在 6keV 以上逐渐显现[148]

4) 排除表面效应

软 X 射线光电子能谱实验 (SXPES), 从其开始应用于表面问题时起, 便遇到一个棘手的难题, 即对于一些特定的问题如何把表面的影响因素排除或降低到最低. 在 HAXPES 没有应用之前, 首先在软 X 射线波段对所研究能级尽量避开图 11.6 所示的电子非弹性平均自由程 (IMFP) 最低区间, 这在一定能量范围内可以对费米能级以下浅表芯能级开展实验研究. 其次, 把激发光源的波长向真空紫外波段延伸, 在该区间获得具有体相特征的费米能级电子态密度谱. 但是, 所有这些努力, 只有助于在有限、特定范围内有条件回答极少的问题.

HAXPES 实验把 IMFP 值从表面区间移开的同时, 对于实验条件的要求也有

了变化. 由于探测深度的有限性, SXPES 及 VUVPES(真空紫外 PES) 要求表面的高度清洁, 样品的原位制备, 原位探测, 以免因为表面污染导致实验数据失真. HAXPES 实验则没有了这些苛刻的要求, 样品既不需要原位制备, 也无需刻意进行表面清洁, 所得到的信息是几乎没有表面影响因素的、体相灵敏的实验数据.

5) 变温条件下的 HAXPES 实验

Ti_4O_7 作为混价态体系以令人困惑的物理性质受到关注并用于多角度研究[149~152]. 它有两个相变点, 高温相变点 HT, 约 154K 和低温相变点 LT, 约 142K, 以及中间温度相 IT, 在 154~142K. 由于在这些相变点 Ti_4O_7 体系具有相应的物理特性, 研究人员已经建立了相应的电子结构模型以解释所体现的宏观性质. 为对相关模型作出判断, Taguchi 等对于在三个相态下的 Ti_4O_7 体系进行了 HAXPES 实验[153], 研究价带电子态密度分布情形. 如图 11.18 所示, 该 HAXPES 实验是用 $h\nu = 7.93\text{keV}$ 光子能量, 对 Ti2p 能级态密度各相变温度下的变化进行了观察. 发现其价带态密度分布随温度从高温、中间温、低温的变化而连续变化. 这三个相态之间, 在价带电子结构层面上没有跳跃式的变化. HAXPES 实验加上激光激发的价带态密度, 他们推断在该样品体系费米边及其以下 0.6eV 存在相干态 (coherent state). 在价带区间相干态与 $Ti3d(e_g)$ 之间的杂化耦合 $V^*(e_g)$ 与电荷转移 Δ^* 是导致 Ti2p 能级在 HAXPES 能谱中显现显著不同态密度的根源. 从计算拟合结果可以看到这些参数在不同相态下的取值变化情况. 类似于 Ti_4O_7 体系中所出现的相干态与 $Ti3d(e_g)$ 之间的杂化耦合 $V^*(e_g)$, 在 $La_{0.85}Ba_{0.15}MnO_3$ 薄膜体系中也发现相干态与 $Mn3d(e_g)$ 之间的杂化耦合导致出现有效屏蔽结构 (well-screened structure), 如图 11.19 所示, I_s 峰[154]. 在 Mn2p HAXPES 谱中出现的有效屏蔽结构并不能用基于组态相互作用的 (configuration interaction) 团簇模型计算方法获

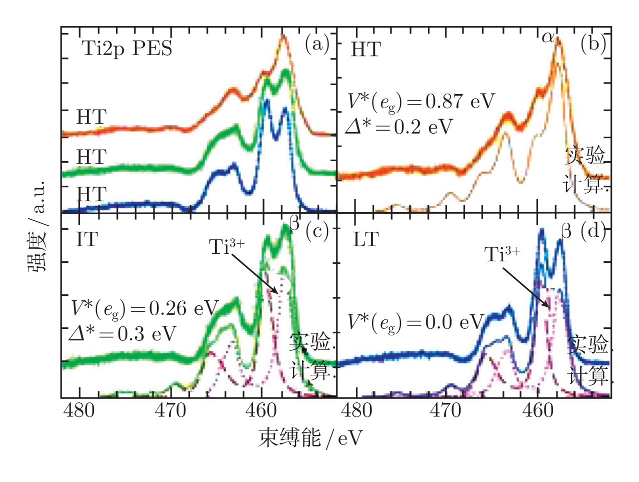


图 11.18 变温条件下确定 Ti 元素价态的 HAXPES 实验研究[153]

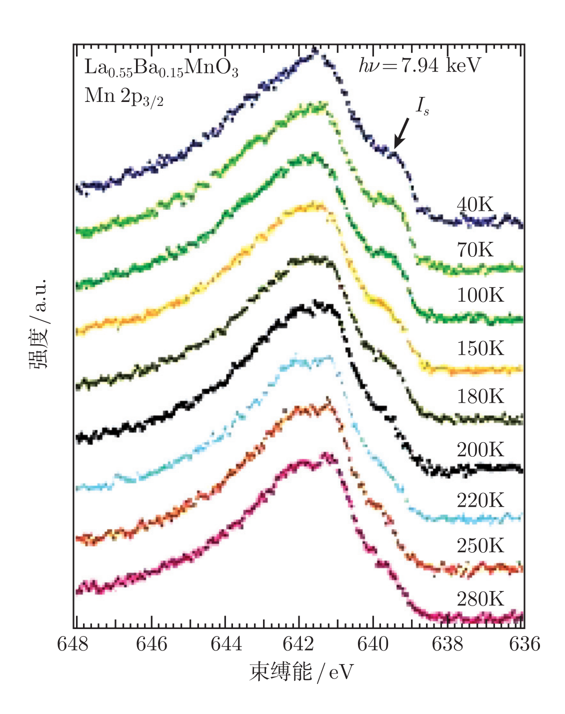


图 11.19　5nm 厚 $La_{0.85}Ba_{0.15}MnO_3$ 薄膜在不同温度下的 Mn2p 芯能级谱[154]

得. 该有效屏蔽结构的出现具有 HAXPES 实验的唯一性特征. 从 HAXPES 谱随温度的变化可以看到, 高激发光子能量加上温度因素可以发现原来在 SXPES 实验中不曾看到的现象. 至于对在费米边附近出现的 "额外" 相干态 (该相干态是所观察到的有效屏蔽结构的根源) 的根源, 依然是未解之谜.

6) 变角条件下的 HAXPES 实验

具有钙钛矿结构空穴掺杂的锰氧化物 $R_{1-x}A_xMnO_3$ 体系, 由于自旋、电荷、轨道, 以及晶格自由度等之间的复杂相互作用, 具有非常丰富的相图[155,156]. 其中 R 代表 Nd、Pr、Sm 等三价稀土元素, A 代表 Ca、Sr、Ba 等二价碱土金属元素; $R_{1-x}A_xMnO_3$ 表示在总摩尔数为 1 的前提下, $(1-x)$ 摩尔的 $RMnO_3$(价态为 Mn^{3+}) 与 x 摩尔的 $AMnO_3$(价态为 Mn^{4+}) 的混合体系; 当 $RMnO_3$ 作为母体, 逐渐增加 $AMnO_3$ 分量以取代 $RMnO_3$ 时, 其混合体系在 $x < 0.5$ 范围内称为空穴掺杂态, $x > 0.5$ 范围则为电子掺杂态. 所有上述稀土–碱土金属元素的掺杂体系, 当空穴掺杂 $x \approx 0.33$ 时, 它们各自均在 $x \approx 0.33$ 出现相应的最高相变居里温度 T_c. 其中 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$(LSMO) 体系 $x \approx 0.33$ 时的居里温度 T_c 最高, 约 360K. 高质量的块体和薄膜 LSMO 体系中并不像在 La-Ca、Nd-Sr 和 Pr-Sr 锰氧化物体系中所看到的那样存在微米尺度、纳米尺度的相分离 (phase separation) 和电荷有序 (charge order) 现象[156]. 而当 LSMO 处于超薄薄膜态时, 即厚度 <30Å或 10 个单胞厚度时,

该体系显示弱化了的金属性、铁电相变温度 T_c 以及磁化率等特性[157,158]. 从实验角度考虑, 软 X 射线范围内 ($h\nu \approx 1000$eV) 的芯能级谱, 如 Mn2p 能级发射的光电子动能较低, 它们依然表面灵敏. 因此, 锰氧化物体系中, 表面效应如何影响空穴掺杂的 Mn_2p 态密度谱, 以及如何区分表面效应与空穴掺杂导致的效应仍然没有明确定论[159~162]. 同时, 已有报告证实, 3d 价带电子发生耦合诱导产生的变化[163~165], 可以预期 3d 过渡金属的 2p 芯能级也会受到该表面效应的影响. 为研究这些问题, 从问题中屏蔽掉表面效应的影响, Horiba 等对于分子束外延生长在 $SrTiO_3$ 衬底上具有块体特征的约 400Å厚的 LSMO 体系进行了体相灵敏的 HAXPES 实验研究[166]. 从图 11.20 可以看到, 几何空间探测深度最大化的 (a-iii) 显示主峰边前结

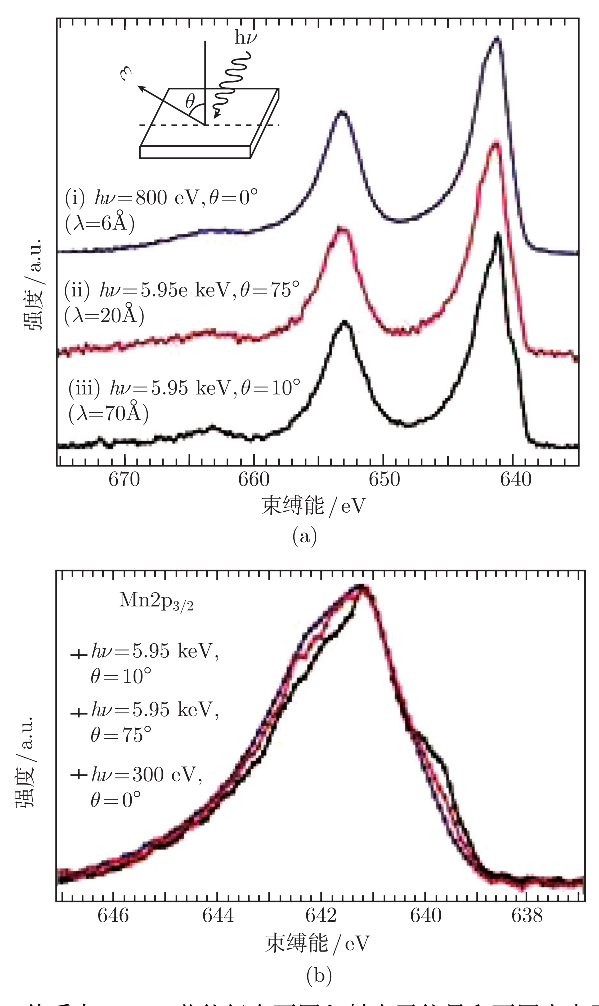


图 11.20　$LaMnO_3$ 体系中 Mn2p 芯能级在不同入射光子能量和不同光电子发射角度条件下探测几何空间深度信息 (a) 及 $Mn2p_{3/2}$ 区域局部放大谱[166] (b)

构, 说明该态密度属于 $LaMnO_3$ 的本征体相相干结构; 相反, 在表面灵敏效应最大化的探测结构布局下, 该结构并不出现. 在低温该结构的态密度增加, 在 $x \approx 0.4$ 时其态密度达到最大[166].

11.1.5　光电子能谱实验装置

1. 引论

光电子能谱实验, 从角分辨光电子能谱、角积分光电子能谱、真空紫外波段光电子能谱、软 X 射线光电子能谱到硬 X 射线光电子能谱, 从自旋分辨光电子能谱到光电子衍射与全息谱等所有牵涉到探测发射电子信息的谱学技术均与电子能量分析器相关, 如图 11.21 所示[167]. 光电子能谱实验装置, 在较为简单的配置包括: 快速进样室、样品预处理室、样品分析室等三个腔体. 快速进样室是把大气环境下的样品或样品衬底等转入超高真空环境的过渡性腔体, 一般来说配置简单, 真空要求不是很高. 样品预处理室, 其作用是对一些样品在正式进行光电子能谱实验之前需要进行表面清洁、高温退火、样品组分分析、蒸发镀膜等实验采谱之前的准备工作. 样品分析室则是进行光电子能谱实验的核心设备, 一般包括 X 射线光源、真空紫外光源、电子能量分析器和低能电子衍射仪等功能性部件. 当光电子能谱实

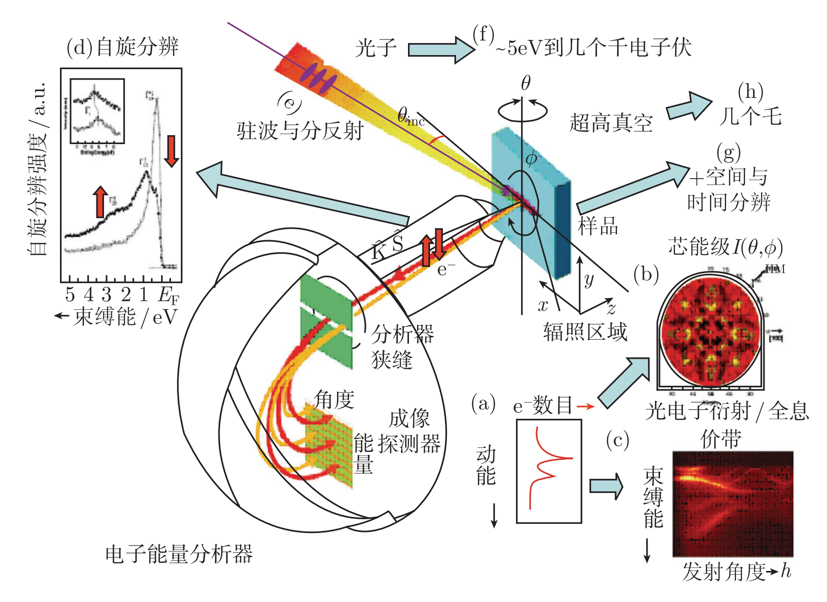


图 11.21　典型光电子能谱实验装置示意图, 包括各种实验探测可能性

(a) 简单的实验谱或能量分布曲线; (b) 芯能级光电子衍射; (c) 价带映像或束缚能与波矢的绘图; (d) 自旋分辨谱; (e) 利用入射 X 射线激发并在样品上产生反射或驻波; (f) 使用比常规软 X 射线更低或更高的能量; (g) 利用空间分辨或时间分辨优势; (h) 样品置于高环境压力之下[167]

验设备在同步辐射光源上运行时, 除上述光源外, 主要利用同步辐射光源进行实验研究.

光电子能谱实验装置不论基于实验室光源还是基于同步辐射光源, 在过去 20 多年时间里获得广泛应用. 这有三方面的原因使该实验技术得到广泛的关注应用. 首先是同步辐射光源技术的大踏步进步和世界范围的应用研究. 光源技术在 20 多年时间里, 从第一代高能物理基本粒子物理实验装置作为同步辐射兼用状态, 发展到现在第三代专用同步辐射光源作为多学科交叉应用共享平台, 推动了相关探测器技术的发展. 其次, 自 Siegbahn 研究组研制出现代电子能量分析器之后, 探测器技术在比较长的时期里停留在零维或一维探测技术上. 伴随同步辐射光源技术和现代半导体电子学技术的发展, 探测器技术有了革命性的改进和发展. Siegbahn 研究组, 研制并开发出了目前风靡电子结构研究领域的二维面探测器技术[168~171]. 最后, 铜氧化物高温超导体的发现 [172] 和对其他具有特殊物理性质材料的一直持续不断的研究高潮, 为该新型探测器的普及和市场化起到了催化作用. 对于电子能量分析探测器电子光学及原理感兴趣的读者可参阅文献 [171]、[173]、[174].

2. 电子能量分析器

高分辨光电子能谱实验装置的核心部件为电子能量分析器, 如图 11.22 所示. 高性能能谱仪与高效率的光电子探测器密切相关. 高效率探测器是通过二维 (two-dimensional, 2D) 微通道板加上电荷耦合器件 (micro-channel plate + charge-coupled device, MCP-CCD) 实现的. 2D MCP-CCD 探测器用来同时探测所发射光电子的动能和相对于样品表面法线方向的角度分布. 探测到的每一个点在相空间代表能量

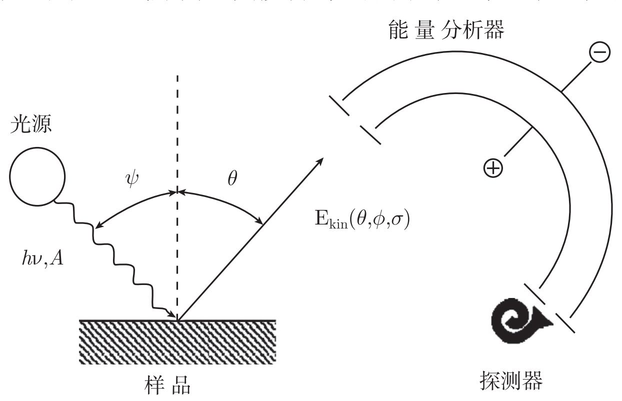


图 11.22 现代光电子能谱仪原理示意图. 由光子源发射的光子经单色化后, 以光子能量 $h\nu$, 极化度 A(为电磁场矢量势) 以相对样品法线方向夹角 Ψ 撞击样品表面. 光电子动能 $E_{\rm kin}$ 则可以作为实验参数的函数, 如光电子发射角 (θ,ϕ)、电子自旋取向 σ, 或是光子能量或极化度等通过静电场分析器[175]

和角度参数, 这两个参数在高分辨率条件下平行探测可以大幅度压缩由光电子计数所代表的相空间体积. 基于此探测技术, 有可能实现其他与光电子发射过程相关的参数的分辨, 如样品位置、光电子自旋以及随温度的演化等. 一般来说, 能带结构的测量或费米面的绘制达到内 50meV 的分辨率就足够了, 然而在费米边附近光电子能谱中分辨多体效应的贡献则需要毫电子伏量级的能量分辨率. 过去十多年以来, 正是在高分辨能谱仪领域里取得的显著的技术进步, 促成毫电子伏分辨率的实验成为可能.

11.2 光电子衍射技术

11.2.1 引言

原子尺度的表面结构是理解固体表面和界面上的物理、化学相互作用的最基本的问题之一. 随着表面科学和薄膜技术的发展, 对于吸附在固体表面几层厚的金属、半导体、氧化物薄膜结构的研究越来越受到人们的重视. 另外, 对于吸附在固体表面原子和分子的结构及其化学键的研究, 也是了解表面化学相互作用, 如表面化学吸附及多向化学催化的关键. 为了研究表面原子的结构, 已经发展了多种表面结构分析技术, 如低能电子衍射 (LEED) 和表面广延 X 射线吸收精细结构谱 (SEXAFS) 等. 而 20 世纪 70 年代发展起来的光电子衍射 (PED) 技术, 则是探索表面结构的一种有力手段, 它克服了其他实验手段的局限, 可以提供丰富的表面局域结构的信息.

光电子衍射使用适当的激发光子能量, 选择激发表面原子中特定能级的电子, 发射出的光电子将受到近邻原子的散射, 从而形成相干的散射电子, 最终由于干涉效应在空间形成电子强度调制信号. 依据光电子强度随发射方向或光电子能量的变化曲线, 作理论计算拟合后就可以得到表面的结构信息. 从原理上看, PED 与 LEED 很相似, 但有一个很重要的不同: 在 PED 中被散射的电子来自体系内部的受激原子, 因此具有元素分辨能力. 同时, 由于所有的散射波路程差都依赖于发射源的位置, 得到的衍射图样也正反映了这一短程局域信息. 而在 LEED 中, 散射电子来自体系外部, 衍射花样更多地反映了内部原子层的长程有序. 另外, 与 SEXAFS 相比较, SEXAFS 测量的是总光电离截面, 它受发射体近邻原子的反射波影响, 由此可确定近邻原子之间的键长, 而发射体的位置并不能直接得到. PED 中导致干涉效应的光程差则依赖于发射体与近邻原子之间的键长和键角, 发射原子的几何位置可直接确定.

1970 年 Siegbah 等[176] 第一次在单晶表面观测到强烈的光电子衍射效应, 四年后 Liebsch[177] 提出该效应可以作为一种新的表面分析手段. 在这一思想的启发

下, Kono 等[178] 以及 Wooddruff 等[179] 分别定量研究了氧吸附的 Cu(001) 表面以及 Na 吸附的 Ni(001) 表面. 目前, 已经发展出一系列的光电子衍射技术, 如角分辨光电发射精细结构 (ARPEFS)、俄歇电子衍射 (AED)、自旋极化光电子衍射、光电子全息术等. 而在计算理论方面, 继 Liebsch 之后, Barton[180] 等发展的多重散射球面波方法被证明对 s 态为初态的发射是一个精确的模型. 然而, 由于 p 初态的光电发射要求对 s、d 分波加以描述, Friedman 和 Fadley[181] 使用 Rehr-Albers[182] 方法讨论了任意初态的光电子衍射, 并由 Chen 等[183] 编写出计算程序, 极大地扩展了光电子衍射的研究对象, 同时缩短了计算时间. 实验和理论两方面的飞速发展, 令 PED 技术日益成为研究清洁表面、吸附表面、外延表面、表面磁性的成熟而有效的手段. 本节将简要地介绍光电子衍射技术的基本原理、实验方法和应用.

11.2.2 光电子衍射的基本原理

1. 平面波近似的单散射团簇模型[184]

自从 1974 年 Liebsch[177] 发表第一篇解释低能光电子衍射现象的理论文章之后, 相继出现了多种 PED 的理论模型. 为了说明 PED 的基本物理过程, 首先概括介绍光电子衍射的平面波近似的单散射团簇 (SSC-PW) 模型, 然后再过渡到更为细致的模型 —— 多重散射模型.

单散射模型如图 11.23 所示, 当一束偏振为 ε 的激发光照射到团簇表面时, 表面原子的芯能级将受激发而发射光电子. 若光电子初态波函数为 $\varPsi_{\rm i}(\boldsymbol{r})$, 终态波函数为 $\varPsi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k})$, 偶极近似下的光电子强度由下式给出：

$$I(\boldsymbol{k}) \propto |\langle \varPsi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k})|\,\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{r}\,|\,\varPsi_{\rm i}(\boldsymbol{r})\rangle|^2 \tag{11.6}$$

由于仅考虑单重散射, 终态波函数可以写为直接发射波函数和在各个散射格点 $\boldsymbol{r}_j$ 上的散射波的叠加

$$\varPsi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k}) = \phi_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k}) + \sum_j \phi_j(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k}_j \to \boldsymbol{k}) \tag{11.7}$$

若散射角为 θ_j, 则 ϕ_0 与 ϕ_j 的路程差 (PLD) 为 $r_j(1-\cos\theta_j)$, 该路程差提供了发射体与近邻原子的键长和键角信息. 进一步考虑散射波函数 $\phi_j(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})$. 假定入射波 ϕ_0 在散射原子处有足够小的波面曲率 (小原子近似), 这时可以采用平面波近似. 电子平面波散射因子可以表示为

$$f_j(\theta_j) = |f_j(\theta_j)|\exp\left[{\rm i}\psi_j(\theta_j)\right] \tag{11.8}$$

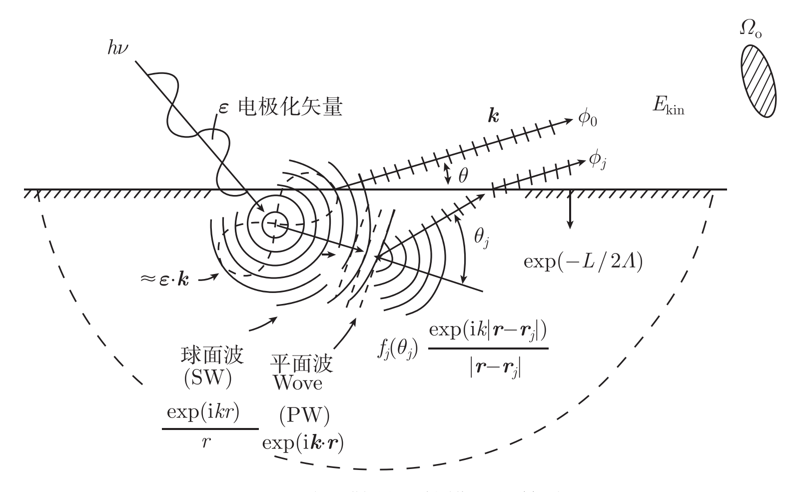


图 11.23　单重散射团簇模型的简单图示

式中, $|f_j(\theta_j)|$ 为散射振幅, 它与入射的光电子的能量及散射角度有关. 图 11.24 表示 Ni 原子的各种散射能量电子在不同方向的散射因子振幅[9]. 从图中可以看到, 光电子受到周围原子散射后, 不同能量的电子在不同散射角度下具有不同的散射因子. 对于低能电子 (<200eV) 在全部散射角都有很强的散射. 而对于高能电子 (>500eV), 只有散射角接近零度的电子才被散射, 这时可以认为只存在前向散射. 而在中间能量范围里, 前向散射和后向散射强度相当, 其他散射方向相对较小. 式 (11.8) 中的 $\psi_j(\theta_j)$ 是散射相移因子, 它是由散射引起的相移. 再考虑到程差引起的相移后, ϕ_j 相对 ϕ_0 的总相移为 $kr_j(1-\cos\theta_j)+\psi_j(\theta_j)$.

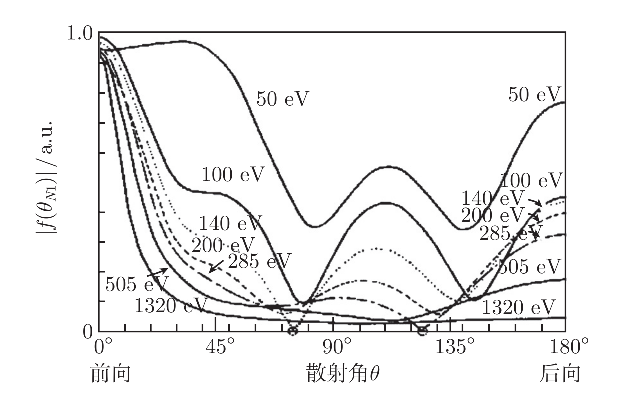


图 11.24　Ni 原子的各种散射能量电子在不同方向的散射因子振幅

如果计入非弹性散射效应和热效应, 则在各波函数上乘上衰减因子 $\exp(-L/2\Lambda)$(其中 L 为散射路程, Λ 为非弹性散射平均自由程) 以及德拜–沃勒因子 $W_j(T)=$

$\exp[-2k^2(1-\cos(\theta_j)\overline{U_j^2}(T)]$, 这里 $\overline{U_j^2}(T)$ 是原子一维平均热振动偏移量.

将初态波函数 (通常为 s 态芯能级) 和式 (11.7) 表示的终态波函数代入式 (11.6) 并考虑非弹性散射效应和热效应后, 可得光电子强度的表达式

$$I(\boldsymbol{k}) \propto \int \left| \boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{k}\mathrm{e}^{-\gamma L} + \sum_j \frac{\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{r}_j}{r_j} \left|f_j(\theta_j)\right| W_j \mathrm{e}^{-\gamma L_j} \left\{\exp\mathrm{i}\left[kr_j(1-\cos\theta_j)+\psi_j(\theta_j)\right]\right\} \right|^2 \mathrm{d}\boldsymbol{\varepsilon} \tag{11.9}$$

式中, $\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{k}, \boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{r}$ 表示光电子发射沿 $\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}$ 的跃迁矩阵元, $\gamma = 1/2\varLambda$ 为吸收系数. 将式 (11.9) 展开并忽略二阶小量, 可得

$$\begin{aligned} I(\boldsymbol{k}) \propto{} & (\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{k})^2\mathrm{e}^{-2\gamma L} + 2(\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{k})\mathrm{e}^{-\gamma L} \sum_j \frac{\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{r}_j}{r_j} \left|f_j(\theta_j)\right| W_j \mathrm{e}^{-\gamma L_j} \\ & \times \cos\left[kr_j(1-\cos\theta_j)+\psi_j(\theta_j)\right] \end{aligned} \tag{11.10}$$

与 X 射线吸收精细结构谱 (XAFS) 类似, 可以定义光电子衍射归一化调制函数

$$\chi(\boldsymbol{k}) \equiv (I(\boldsymbol{k}) - I_0)/I_0 \tag{11.11}$$

式中, I_0 为未被散射的光电子强度, 而 $I(k)$ 为被散射的光电子强度. 令 $I_0 = (\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{k})^2\mathrm{e}^{-2\gamma L}$, 得到归一化调制函数

$$\chi(\boldsymbol{k}) = \frac{2}{(\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{k})\mathrm{e}^{-\gamma L}} \sum_j \frac{\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{r}_j}{r_j} \left|f_j(\theta_j)\right| W_j \mathrm{e}^{-\gamma L_j} \cos[kr_j(1-\cos\theta_j)+\psi_j(\theta_j)] \tag{11.12}$$

2. Rehr-Alber 近似的多重散射模型[182]

虽然单散射模型可以解释实验曲线的主要特征, 但对大多数实验的充分解释仍显不足. 因此, 多重散射就必不可少地需要加以考虑. 而多重散射模型和单散射模型在对电子跃迁以及热效应、非弹性散射的考虑是一样的, 主要差别在于对散射的描述上, 以及众多散射路径给分析带来的困难.

在平面波近似下, 一般用格林函数法表示的自由传播矩阵元来描述电子的传播

$$\boldsymbol{G}_{LL'}(\rho) = \langle L, \boldsymbol{R}|\, \boldsymbol{G}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \varepsilon) \left| L', \boldsymbol{R}' \right\rangle \tag{11.13}$$

式中, $\boldsymbol{G}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \boldsymbol{\varepsilon})$ 是能量为 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 的自由粒子格林函数. $L = (l, m), \boldsymbol{\rho} = k(\boldsymbol{R} - \boldsymbol{R}')$ 分别为角动量量子数和两个原子间的有效位矢, k 为发射电子的波矢. 它可以具体表示为

$$\boldsymbol{G}_{LL'}(\rho) = \frac{(4\pi)^2}{2k} \int \frac{\mathrm{d}^3k}{(2\pi)^3} \frac{\mathrm{Y}_L^*(k)\mathrm{Y}_{L'}(k)\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}'))}{\varepsilon - \dfrac{k^2}{2} + \mathrm{i}0^+} \frac{\mathrm{j}_l(kr)\mathrm{j}_{l'}(kr')}{\mathrm{j}_l(\sqrt{2\varepsilon}\cdot r)\mathrm{j}_{l'}(\sqrt{2\varepsilon}\cdot r')} \tag{11.14}$$

式中, $\mathrm{j}_l(kr)$ 和 $\mathrm{Y}_L(k)$ 分别为球贝塞尔函数和球谐函数.

考虑由若干原子构成的团簇. 光电发射强度从若干单个原子激发的光电子求和得到 (暂不考虑非弹性散射和原子振动模式)

$$\begin{aligned} I_{n_\mathrm{i}l_\mathrm{i}}^{(n\max)}(k,\theta,\varphi) \propto & \sum_{\mathrm{emitter}} \sum_{m_\mathrm{i}} \Bigg| \sum_{l_\mathrm{f}=l_{\mathrm{i}\pm 1}} m_{l_\mathrm{f},c} \exp(\mathrm{i}\delta_{l_\mathrm{f},c}) \\ & \times \Bigg[G_{00,l_\mathrm{f}m_\mathrm{i}}^{(0)}(R_0,R_\mathrm{d}) + G_{00,l_\mathrm{f}m_\mathrm{i}}^{(1)}(R_0,R_1,R_\mathrm{d}) \\ & + \sum_{n=3}^{n_{\max}} G_{00,l_\mathrm{f}m_\mathrm{i}}^{(n-1)}(R_0,R_1,R_2,\cdots,R_{n-1},R_\mathrm{d}) \Bigg] \Bigg|^2 \end{aligned} \tag{11.15}$$

式中, $I_{n_\mathrm{i}l_\mathrm{i}}^{(n\max)}(k,\theta,\phi)$ 为从 $(n_\mathrm{i},l_\mathrm{i})$ 壳层发射, 波矢为 k 的光电子在 (θ,ϕ) 方向上的强度. $(n_\mathrm{i},l_\mathrm{i},m_\mathrm{i})$ 为初态量子数, $L_\mathrm{f}=(l_\mathrm{f},m_\mathrm{f})$ 为终态量子数. 它们满足偶极跃迁选择定则 $l_\mathrm{f}-l_\mathrm{i}=\pm 1, m_\mathrm{f}-m_\mathrm{i}=0$. $G_{00,l_\mathrm{f}m_\mathrm{i}}^{(n-1)}(R_0,R_1,R_2,\cdots,R_{n-1},R_\mathrm{d})$ 准确表达了电子从 R_0 的原子发射, 经过 R_1, R_2, $\cdots$, R_{n-1}, 一直到 R_n(即探测器方向) 的 n 重散射过程. 若只记入中括号内的前两项即是单重散射过程. $m_{l_\mathrm{f},c}\exp(\mathrm{i}\delta_{l_\mathrm{f},c})$ 是电偶极跃迁矩阵元, 且

$$m_{l_\mathrm{f},c}\exp(\mathrm{i}\delta_{l_\mathrm{f},c}) = \langle \varPsi_{E_\mathrm{k},l_\mathrm{f}} | \boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{r} | \varPhi_{n_i,l_\mathrm{i}} \rangle \tag{11.16}$$

式中, $\varPsi_{E_\mathrm{k},l_\mathrm{f}}$ 为光电子的终态 (连续态), 而 $\varPhi_{n_\mathrm{i},l_\mathrm{i}}$ 为发射光电子的初态.

从式 (11.15) 可以看出, 得到的光电子发射强度是随波数 k 及发射角 θ 和 ϕ 变化的调制曲线. 而光电子衍射技术则试图从这些调制信号中获得表面原子的结构信息. 由于光电发射是元素分辨, 所以, 可以存在选择的研究材料 (常是晶体) 中的某一种元素与周围其他原子的配位关系. 需要指出, 光电发射过程本身也会在全空间形成强度分布. 由于光电离截面随入射光子能量而改变, 即使不考虑衍射效应, 光电子发射强度也会随光子能量变化而变化. 但只要光子能量避开库珀极小, 这种变化将比较平滑, 不会改变曲线中衍射产生的结构. 光电子发射随角度变化取决于原子电离截面大小与角度依赖关系以及具有不同角动量的芯能级的不同轨道形状, 但是, 对于具有大量原子的固体, 各个原子轨道的取向是随机的, 所以这种角度依赖关系不会产生总的角度调制信号. 综上所述, 光电子衍射曲线的结构是原子对电子的单重或者多重散射的结果.

可以把式 (11.15) 中的散射项对所有的 l 求和, 得到收敛的计算结果. 对于任意的 n 重散射路径, 可以写成

$$\begin{aligned} \boldsymbol{G}_{00,L_\mathrm{f}}^{(n-1)}(\boldsymbol{R}_1,\boldsymbol{R}_2,\cdots,\boldsymbol{R}_n) = & \sum_{(\mathrm{paths})} \sum_{\{L_i\}} \boldsymbol{G}_{00,L_{n-1}}(\rho_n) t_{l_{n-1}}(\boldsymbol{R}_{n-1}) \boldsymbol{G}_{L_{n-1},L_{n-2}}(\rho_{n-1}) \\ & \times \cdots \times t_{l_2}(\boldsymbol{R}_2) \boldsymbol{G}_{L_2,L_1}(\rho_2) t_{l_1}(\boldsymbol{R}_1) \boldsymbol{G}_{L_1,L_\mathrm{f}}(\rho_1) \end{aligned} \tag{11.17}$$

式中，t_l 为散射矩阵 $\boldsymbol{t}$ 的矩阵元, 可以表示为

$$t_l = \sin(\delta_l)\exp(\mathrm{i}\delta_l) \tag{11.18}$$

式 (11.17) 中矩阵元 $\boldsymbol{G}_{L_j,L_{j-1}}(\rho_j)$ 表示从 $\boldsymbol{R}_{j-1}$ 发射的, 以 $\boldsymbol{R}_{j-1}$ 为球心的平面波中 L_j 组分的权重, t_{l_j} 则给出了 L_j 的散射相移和振幅. 对 L_j 的求和直到 L_j 所对应的散射路径对总散射强度的贡献可忽略为止. 由此可以看到, 由于必须对 $n!$ 个散射路径以及每条路径上的若干组 L_j 求和, 而光电子衍射计算需要多次的拟合, 每一次结果的获得必须经过近百次的计算, 因此, 以此为基础的计算方法耗时很大, 使精确计算十分困难. 1990 年 Rehr 和 Albers[182] 引入了 $\boldsymbol{G}$ 因子的分离表示法

$$\boldsymbol{G}_{LL'}(\rho) = \frac{\exp(\mathrm{i}\rho)}{\rho}\sum_{\lambda}\tilde{\varGamma}_{\lambda}^{L}(\rho)\varGamma_{\lambda}^{L'}(\rho) \tag{11.19}$$

这里使用了新的指数

$$\lambda = (\mu,\nu), \quad -l_{\max} \leqslant \mu \leqslant l_{\max}, \quad 0 \leqslant \nu \leqslant |\mu|$$

$\varGamma_{\lambda}^{L}(\rho)$ 和 $\tilde{\varGamma}_{\lambda}^{L}(\rho)$ 由下式给出：

$$\begin{aligned}
&\varGamma_{\lambda}^{L}(\rho) = (-1)^{\mu}N_{l\mu}\frac{\mathrm{C}_l^{(\mu+\nu)}(z)}{(\mu+\nu)!}z^{\mu+\nu}R_{\mu m}^{l}(\varOmega_{\rho}) \equiv \gamma_{\mu\nu}^{l}(\rho)R_{\mu m}^{l}(\varOmega_{\rho})\\
&\tilde{\varGamma}_{\lambda}^{L}(\rho) = R_{m\mu}^{l}(\varOmega_{\rho}^{-1})\frac{(2l+1)}{N_{l\mu}}\frac{C_l^{(\nu)}(z)}{\nu!}z^{\nu} \equiv R_{m\mu}^{l}(\varOmega_{\rho}^{-1})\tilde{\gamma}_{\mu\nu}^{l}(\rho)\\
&z = 1/(\mathrm{i}\rho), \quad C_l^{(n)} = (\mathrm{d}^n/\mathrm{d}z^n)\mathrm{C}_l(z), \quad N_{l\mu} = [(2l+1)(l-\mu)!/(l+\mu)!]^{1/2}
\end{aligned} \tag{11.20}$$

式中, m 为求和指标, 取值范围从 1 到 μ; $\mathrm{C}_l(z)$ 为球汉克尔函数第 l 项的多项式因子; $R_{\mu m}^{l}(\varOmega_{\rho})$ 为将键合方向 ρ 转到 z 轴方向的旋转矩阵元. 旋转矩阵使用标准的刚体旋转处理方法[184]—— 欧拉角描述. 若令 $\varOmega \equiv (\alpha,\beta,\gamma)$, 则表示绕 x 轴旋转 $\alpha(0 \sim 2\pi)$, 然后绕 y 轴旋转 $\beta(0 \sim \pi)$, 最后绕 z 轴旋转 $\gamma(-\pi \sim \pi)$. 因此

$$R_{\mu m}^{l}(\varOmega_{\rho}) = R_{\mu m}^{l}(\alpha,\beta,\gamma) = \exp(-\mathrm{i}\mu\alpha)r_{\mu m}^{l}(\beta)\exp(-\mathrm{i}m\gamma) \tag{11.21}$$

将式 (11.19) 代入式 (11.17), 则 n 重散射路径的传播因子可用 R-A 分离法表示得

$$\begin{aligned}
&\boldsymbol{G}_{00,L_{\mathrm{f}}}^{(n-1)}(\boldsymbol{R}_1,\boldsymbol{R}_2,\cdots,\boldsymbol{R}_n)\\
&= \sum_{(\text{paths})}\sum_{\{\lambda_{\mathrm{i}}\}}\tilde{\varGamma}_{\lambda_n}^{00}(\rho_n)F_{\lambda_n,\lambda_{n-1}}(\rho_n,\rho_{n-1})\cdots F_{\lambda_2\lambda_1}(\rho_2,\rho_1)\varGamma_{\lambda_1}^{L_{\mathrm{f}}}(\rho_1)
\end{aligned} \tag{11.22}$$

与平面波近似法定义分波散射因子类似, 式 (11.22) 定义了每个散射原子的分波散射矩阵

$$F_{\lambda\lambda'}(\rho,\rho') = \frac{\exp(\mathrm{i}\rho')}{\rho'}\sum_{L}t_l\varGamma_{\lambda}^{L}(\rho)\tilde{\varGamma}_{\lambda'}^{L'}(\rho') \tag{11.23}$$

到现在为止, 虽然对自由传播因子 $\boldsymbol{G}$ 使用了 R-A 分离法, 但没有作任何近似. 以上各式均为准确的表达式. 但是, 可以将上式中不同原子上的角动量指数 L, L' 完全分离. 在分离之前, 要分别对 L, L' 展开, 然后再相乘. 而每一个 L 的大简并度都是 $(l_{\max}+1)^2$, 所以 $\boldsymbol{G}_{LL'}$ 是 $(l_{\max}+1)^2\times(l_{\max}+1)^2$ 的矩阵. 举例说明 $\boldsymbol{G}_{LL'}$ 维度, 取 Muffin-tin 势的半径为 0.15nm, 50eV 和 1000eV 的光电子动能对应的 $l_{\max}$ 分别是 5 和 20, 那么, 就要求 $\boldsymbol{G}_{LL'}$ 矩阵大小必须达到 36×36 和 441×441. 显然, 如此大的矩阵计算耗时是极大的.

利用球汉克尔函数的性质, $\mathrm{C}_l(z)\propto\exp[-l(l+1)z/2]$, 也就是说, $\mathrm{C}_l^n=\mathrm{O}(l^{2n})$. 因此, 式 (11.19) 中的每一项大致都会收敛于 $(l^2/\rho)^{|\mu|+2\nu}$. 当 ρ,ρ' 很大时 (散射原子间距离很大或光电子能量很大时), $F_{\lambda\lambda'}\propto\rho^{-(|\mu|+2\nu)}\cdot\rho'^{-(|\mu|+2\nu)}$. 对于高动能的光电子以及距离较大的散射原子, 它们对应的 ρ 也很大, 而 $\mathrm{F}_{\lambda\lambda'}$ 收敛越快. 因此, 要使 $F_{\lambda\lambda'}$ 达到一定的精度, 不必使用像 441×441 这样大的矩阵计算, 从而抑制了运算矩阵的大小. R-A 近似的级次可以根据 $|\mu|+2\nu$ 来划分, 如表 11.2 所示. 更仔细的分析表明, 可按经验使用 (l_i+1) 级 R-A 近似. 也就是说, 初态为 s 态时 $(l_i=0)$, 使用一级 R-A 近似, (3×3) 矩阵; 初态为 p 态时, 使用二级 R-A 近似, 6×6 矩阵; 为 d 态时, 使用三级近似, 10×10 矩阵. 采用上述级次的近似后, 与使用精确计算的谱图误差不超过 1%. 由此可以看出, 使用 R-A 近似之后, 运算矩阵的大小比原来小两个量级, 运算速度也大为增加, 而对精度的牺牲并不大.

表 11.2　R-A 近似的级次和 $\boldsymbol{F}$ 矩阵的大小

R-A 近似的级次	$\boldsymbol{F}$ 矩阵的大小	(μ,ν)
0	1×1	(0,0)
1	3×3	(0,0),(±1,0)
2	6×6	(0,0),(±1,0),(0,1),(±2,0)
3	10×10	(0,0),(±1,0),(0,1),(±2,0),(±1,1),(±3,0)
4	15×15	(0,0),(±1,0),(0,1),(±2,0),(±1,1),(±3,0), (0,2),(±2,1),(±4,0)

正是基于这种近似, Van Hove 小组[183] 发展了一套迭代求和计算方法, 他们运用二级 R-A 近似, 把 $\varGamma$ 以及 F 写成六阶矩阵后, 把式 (11.22) 改写为

$$\begin{aligned}&\boldsymbol{G}_{00,L_{\mathrm{f}}}^{(n-1)}(\boldsymbol{R}_1,\boldsymbol{R}_2,\cdots,\boldsymbol{R}_n)\\&=\sum_{\rho_n}\left[\tilde{\varGamma}(\rho_n)\sum_{\rho_{n-1}}\left[F(\rho_n,\rho_{n-1})\ldots\sum_{\rho_1}\left[F(\rho_2,\rho_1)\varGamma(\rho_1)\right]\cdots\right]\right]\end{aligned}\tag{11.24}$$

分析表明, 对一个由 N 个原子组成的团簇, 式 (11.22) 所用的机时正比于 N^{N-2}, 而式 (11.24) 则正比于 N^3.

11.2.3　光电子衍射的实验方法

1. 光电子衍射实验曲线和调制函数

光电子衍射技术如图 11.25 所示, 可以分为两类, 第一类是固定激发光子的能量, 仅改变光电子出射角度, 称为 “与角度有关的光电子衍射”. 其中, 固定方位角而变化极化角称为 “极化角扫描 (APD)”, 而固定极化角改变方位角则称为 “方位角扫描 (PPD)”. 当采用普通 X 射线光源作为激发源时, 通常只能采用角度扫描方式, 又统称为 X 射线光电子衍射(XPD). 第二类是固定所有的角度, 利用同步辐射宽能量谱的特点改变激发的光子能量, 称为 “与能量有关的光电子衍射(EDPD)”. 其中, 对于极化角为零, 即电子能量分析器垂直于样品表面, 称为 “垂直光电子衍射 (NPD)”. 而对于极化角不为零, 即电子能量分析器与样品表面垂线偏离一定角度, 称为 “非垂直光电子衍射 (OPD)”. 为了强调与能量有关的光电子衍射技术与 X 射线吸收精细结构技术的相似性, 通常人们又将前者称为角分辨光电发射精细结构(ARPEFS) 以强调与 SEXAFS 的相似之处.

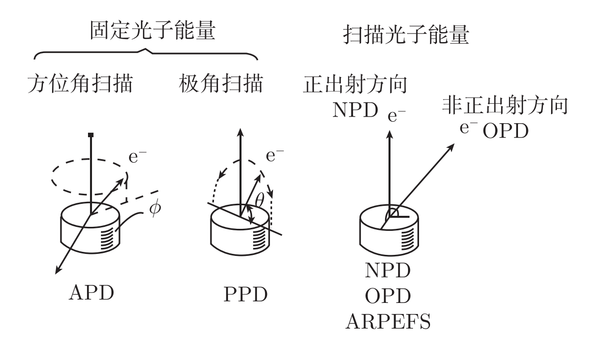


图 11.25　光电子衍射的实验技术

光电子衍射的实验装置与常规的光电子能谱实验装置相似. 如图 11.26 所示, 由激发源、样品架、电子能量分析器以及必要的真空系统和数据采集系统组成. 很显然, 要进行与角度有关的光电子衍射实验, 必须使用角分辨电子能量分析器. 而进行与能量有关的光电子衍射实验, 则必须使用同步辐射光源.

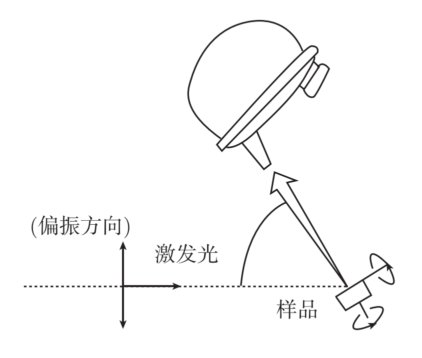


图 11.26　光电子衍射的实验配置

与普通的光电发射技术相比较, 光电子衍射技术有其特殊性. 进行 PED 实验, 必须选择合适的芯能级作为 PED 的光电发射能级, 其中最理想的芯能级应该是 s 轨道.

由于其电子的分布各向同性, 光电发射强度随角度的变化主要来源于衍射效应. 但对于 p、d 和 f 轨道, 由于它们的电子分布与角度有关, 其光电发射强度在角度上的差异, 既包含衍射效应, 又包含原子轨道的贡献, 因此, 需要将它们的贡献分开.

在 APD 或 PPD 实验中, 固定光子能量, 激发选择的芯能级在相应角度的光电发射谱, 对该芯能级的光电发射峰求积分得到光电发射强度, 这只是光电子衍射曲线中的一个点. 改变不同的角度, 可以得到不同角度的光电发射强度, 最终得到一条随角度变化的光电子衍射曲线. 进行与角度有关的光电子衍射, 特别是极化角扫描的光电子衍射实验, 通常可采用两种方法. 一是固定样品, 围绕样品旋转能量分析器. 另一种是保持能量分析器静止, 围绕分析器旋转样品. 实际上, 这两种方法是有差别的. 由于光电发射强度正比于标量 $\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{k}$, 由此说明, 光电发射强度与 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 和 $\boldsymbol{k}$ 的角度, 即入射光与能量分析器的角度有关. 在第一种方法中, 这个角度发生了变化, 而第二种方法可保持该角度不变. 因此, 在进行 PPD 实验时, 通常采用第二种方法.

NPD 或 OPD 实验, 固定光电子的出射角度, 选择某一光子能量激发指定的芯能级, 对该芯能级的光电发射峰求积分, 可得到光电发射强度. 而这也只是光电子衍射曲线中的一个点. 由于芯能级束缚能是固定的, 光子能量的改变意味着发射的光电子能量的改变, 这样得到不同电子能量的光电发射强度, 最终可以得到随电子能量变化的光电子衍射曲线. 在光电发射实验中, 关注较多的是峰的位置. 而在光电子衍射实验中, 更多关注的是峰的强度. 由于不同能量的光子具有不同的光电产额, 此外, 电子能量分析器的透过率也与电子能量有关. 因此, 光电发射强度还需对光子能量的改变、非弹性电子的背景以及仪器的影响等进行修正. 此外, 还应考虑选择的芯能级在研究的能量范围内背景光滑, 没有突出的极大或极小. 图 11.27[185] 为五种金属 d 能级的光电发射强度随光子能量的变化. 可以看到, 光子能量在 120eV 附近, Pd 和 Ag 的 d 能级光电发射强度都有一个库珀极小, 说明包含该光子能量的波段, d 能级不宜作为与能量有关的光电子衍射的光电发射能级. Li 和 Tong 等[186] 提出了一个简单的准则以得到光滑的原子背景：所选择吸附体的光电发射能级应符合 $n = l + 1$, 如 1s、2p、3d 和 4f 等能级. 在进行与能量有关的光电子衍射时, 光电发射峰往往会受到俄歇峰的干扰. 如研究 Ni 上 O1s 的光电发射, Ni 在动能为 62eV 处有强烈的俄歇峰, 而 O 的 K 吸收边束缚能为 530eV. 当光子能量为 592eV 时, O 发射的光电子与 Ni 发射的俄歇电子都具有相同的动能 62eV, 它们无法分开. 这样, 在 62eV 附近将出现无数据区.

在与能量有关的光电子衍射实验中, 与 XAFS 类似, 可以由光电子衍射实验曲线, 利用式 (11.11) 直接得到调制函数 χ 随电子能量的变化. 图 11.28 为光电子衍射实验数据的采集和处理及调制函数获得的过程. 其中图 11.28 (a) 是固定光子能量激发的一系列芯能级的光电子能量分布曲线 (EDC). 图中电子动能从 60eV 以 3eV

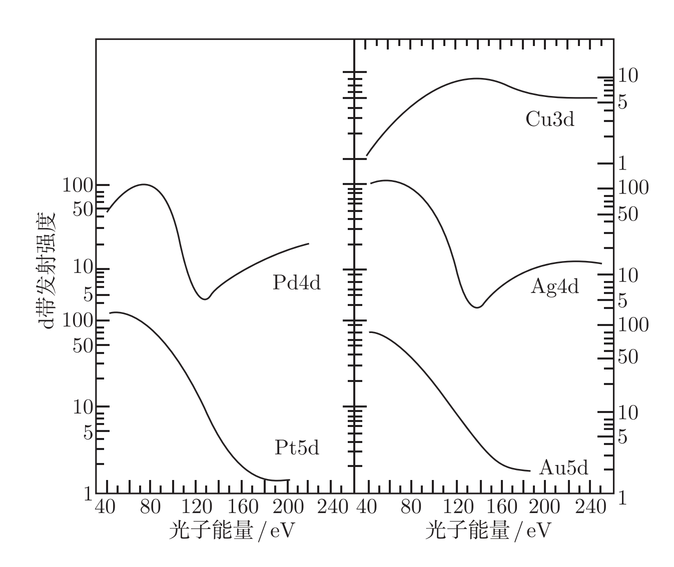


图 11.27 五种金属的 d 能级发射强度随光子能量的变化

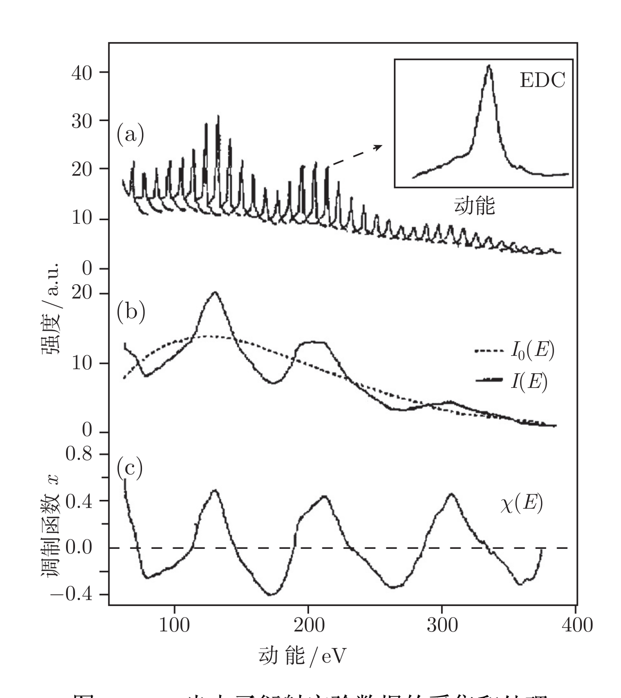


图 11.28 光电子衍射实验数据的采集和处理

(a) 光电子衍射实验曲线的数据采集; (b) 数据处理; (c) 调制函数的获得

的步长增加到 350eV. 对处于不同能量位置的芯能级光电发射峰求积分, 可以得到对应能量位置的光电发射强度, 其数值随电子动能 (或光子能量) 的变化, 就构成

了图 11.28(b) 中所示的光电子衍射曲线 $I(E_{\mathrm{k}})$. 利用 Spline 函数把该曲线归一化到平均值 $I_0(E_{\mathrm{k}})$ (见图 11.28(b)), 从而扣除非衍射效应和仪器响应函数的影响. 图 11.28(c) 则给出了由式 (11.11) 计算的调制函数, 其中自变量由 k 转换为 E.

2. 表面结构参数的确定

由光电子衍射实验曲线和调制函数, 并不能直观地得到表面结构. 为了获得表面结构参数, 在早期的 ARPEFS 研究中, 人们曾利用与 EXAFS 类似的方法将调制函数 χ 进行傅里叶变换后, 直接得到表面结构参数.

下面以 Ni(001)-c(2×2)S 和 Cu(001)-p(2×2)S 为例[187], 说明如何将傅里叶变换的分析方法运用于光电子衍射. 图 11.29 为 Ni(001)-c(2×2)S 中 S 1s 光电子衍射实验曲线, I_0 为未受到散射的 S 原子 1s 的光电发射强度. 图 11.30 为 Ni(001)-c(2×2)S 和 Cu(001)-p(2×2)S 中 S1s 光电子衍射的归一化调制函数 χ. 上述调制函数的傅里叶变换曲线表示在图 11.31 中. 图中的横坐标为程差 Δ, 对应于式 (11.12) 中余弦函数的宗量 $r_j(1-\cos\theta_j)+\psi_j(\theta_j)$. 由图 11.31(b) 可以看到前三个峰分别位于 1.9Å、3.5Å和 4.5Å处. 为了精确地决定结构参数, 先通过附加的数学处理去掉散射相移 $\psi_j(\theta_j)$ 的贡献, 可得到校正后的位于 4.5Å处的 Δ 为 4.4Å, 它对应于 Ni-S 的距离为 2.23Å. 利用傅里叶变换曲线得到的其他两个峰, 还可以确定 S 原子处于穴位, 其层间距为 1.3~1.4Å. 为了说明图 11.31(b) 中各个峰所表示的物理意义, 在图 11.32 中画出了各种散射体的位置. 该图是 (010) 截面的示意图, 其中阴影的圆圈

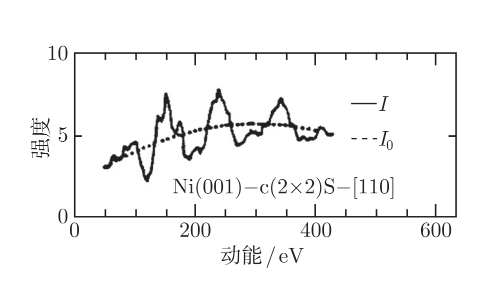


图 11.29 Ni(001)-c(2×2)S 中 S(1s) 光电子衍射实验曲线

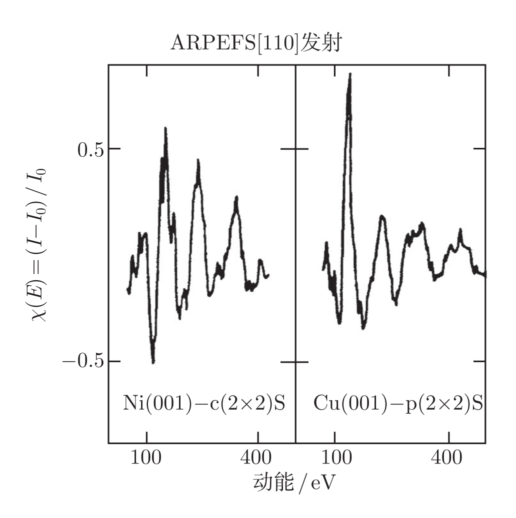


图 11.30 Ni(001)-c(2×2)S 和 Cu(001)-p(2×2)S 中 S(1s) 光电子衍射的归一化调制函数

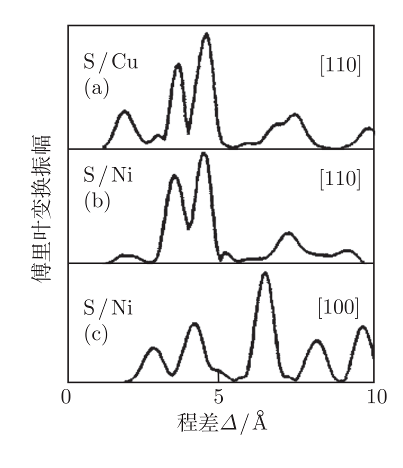


图 11.31 Ni(001)-c(2×2)S 和 Cu(001)-p(2×2) S 中 S(1s) 光电子衍射的调制函数的傅里叶变换

图 11.32 Ni(001)-c(2×2)S 散射体位置示意图, 其中有阴影的圆圈代表 S 原子

代表 S 原子, 其余的为衬底的 Ni 原子. 图 11.31(b) 中的前三个峰则是来自穴位 S 的最近邻的四个 Ni 原子的散射. 位于 1.9Å的第一个峰来源于图 11.32 中的 Ni3 的散射. 位于 3.5Å处的第二个峰来源于两个等价的 Ni2 的散射. 而位于 4.5Å处的第三个峰来源于 S 原子后的 Ni1 原子, 它受强烈的背散射, 因此强度最大. 经过与前面相类似的分析, 可以得到在 Cu-S 系统中, S 原子也是占据穴位, 且层间距为 2.28Å. 由这两个例子可以看到, 仅需一条傅里叶变换的光电子衍射曲线, 就得到完全的结构分析, 这确实很成功.

然而, 并非所有的实验数据的傅里叶变换分析都是这样简单和直截了当. 为此, 需要构建合适的表面结构模型, 选择结构参数的初始值 (有时采用实验上的调制函数进行傅氏变换作为结构参数的初始值), 利用适当的理论模型 (单散射或多重散射模型) 计算光电子衍射调制函数曲线. 通过调节结构参数将理论计算的曲线与实验测得的曲线进行拟合. 将理论计算曲线与实验测量曲线吻合最好的理论模型结构参数作为最终结果. 为了定量描述理论与实验的吻合程度, 引入可靠性因子(即 R 因子), 定义为

$$R = \frac{\sum_i (\chi_{c,i} - \chi_{e,i})^2}{\sum_i (\chi_{c,i}^2 + \chi_{e,i}^2)} \tag{11.25}$$

式中, $\chi_{c,i}$ 和 $\chi_{e,i}$ 分别是计算和实验得到的光电子衍射调制曲线 $\chi(k)$ 中的数据点. 可靠性因子的大小可以判断计算结果的好坏. 采用程序计算时, 需要在多维变量空间自动搜索可靠性因子的最小值, 这时, 对应的理论参数给出表面的结构参数, 而

R 的大小反映理论拟合的可靠程度. 准确的拟合需要考虑较大数目原子的团簇以及多重散射路径. 需要大量的计算时间和相对复杂的理论及计算手段. 实际计算应如何选择团簇原子的数目和散射的级次呢？下面以 Cu(111) 表面 Cu3s 光电子衍射为例[188], 通过与实验数据拟合的调制函数的理论计算, 具体分析团簇中原子个数和 R-A 近似级次的选择.

为了验证原子个数对计算结果的影响, 将团簇中的原子数目进行改变, 计算得到的 Cu3s 光电子衍射调制函数随团簇原子个数的变化表示于图 11.33. 可以看到, 随着原子个数的增加, 计算量随之加大, 光电子衍射强度也在增加, 强度调制曲线也出现更多的峰. 从图中可看到, 95 个原子的计算结果与更大的原子数目的结果相差不大. 由此可见, 在计算中采用大约 100 个原子的团簇是合适的. 图 11.34 所示为光电子衍射曲线与多重散射次数之间的关系, 可以看到, 三次以上散射次数的光电子衍射图样基本变化不大. 对 Cu(111) 面第一层和第二层原子间距拟合结果如图 11.35 所示, 其中 R 因子的最低点对应于这两层原子间距为 2.063Å, 比体材料的原子间距 2.090Å小 1.3%. 这个结果与低能电子衍射方法报道的一致[189].

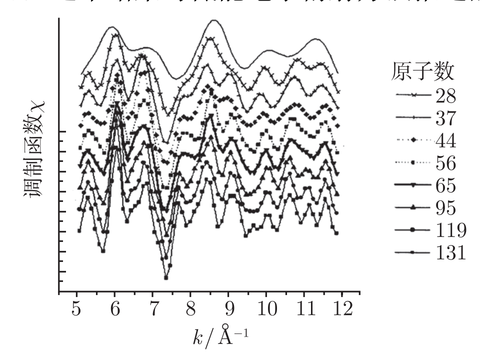


图 11.33 Cu3s 光电子衍射调制函数随团簇原子个数的变化

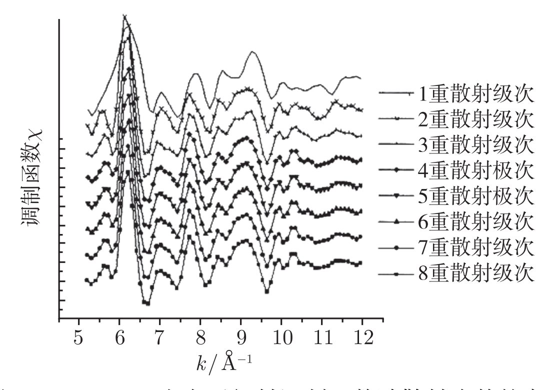


图 11.34 Cu3s 光电子衍射调制函数随散射次数的变化

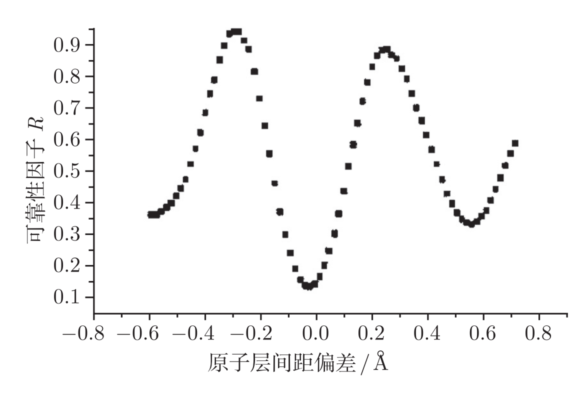


图 11.35 拟合的可靠性因子随第一层和第二层原子间距变化曲线

11.2.4 光电子衍射技术的应用

在早期的工作中, 由于无法得到能量可调的激发光, 只能使用高能量的常规 X 射线源, 并且由于以 XPD 为代表的前向散射实验的方便性, 常常利用 500eV 以上电子的前向散射效应 (也称为前向聚焦). XPD 实验是在固定的光子能量下, 扫描极角和方位角, 以测量最强的前向散射峰, 这个峰位于发射体和周边原子的连线方向, 这是因为当散射角为零时, 散射造成的相移不大 ($\ll \pi$), 从而在零散射角处衍射加强. 从这一点也可以看出, 前向散射是一种零级衍射现象, 也正是因为这种简单性, XPD 提供了一种简便、直接测定原子键合方向的方法. XPD 的应用主要在两个方面: 第一是研究吸附分子沿分子键方向的前向散射, 从而确定表面吸附分子的取向. 第二, 通过寻找衬底原子发射电子的前向聚焦峰, 研究薄膜生长过程.

1. *表面分子吸附的研究*

以 CO 分子在 Fe 表面的吸附为例[184], 说明如何利用 XPD 研究分子的吸附. CO 分子在常温下吸附在 Fe(001) 表面会形成所谓 α_3 吸附态. 图 11.36(a) 表示在两个不同的方位角 [100] 和 [$1\bar{1}0$] 上, 进行极化角扫描的 XPD 谱图, 其中纵坐标为 C1s 和 O1s 光电子强度的比值 (C1s/O1s). 可以看到, 在 [100] 方位角, 极化角在 35° 时有强烈的前散射. 但该峰在 [$1\bar{1}0$] 方位角却没有出现. 由此说明, 吸附的 CO 分子是沿 [100] 方向倾斜的. 图 11.36(b) 固定极化角为 35°, 进行方位角扫描, 可以看到, [100] 方位角同样有很强的前散射. 而且, 在 [010] 方向, 也存在很强的前散射, 这是因为 [100]、[$\bar{1}00$]、[010] 和 [$0\bar{1}0$] 四个方向是等价的, 其中较弱的散射峰来自更加复杂的散射过程. 根据光电子衍射的实验结果可以确定 CO 的 α_3 态在 Fe 表面的吸附位置为沿四个等效的 [100] 方向, 并与平面成 35° 的角度倾斜. 图 11.36(c) 是从以上实验结果推出的 CO 的 α_3 态在 Fe 表面的吸附的几何位置. 进一步利用单重散射的理论模型与实验数据进行比较, 还可以得到 C 和 Fe 原子层的距离.

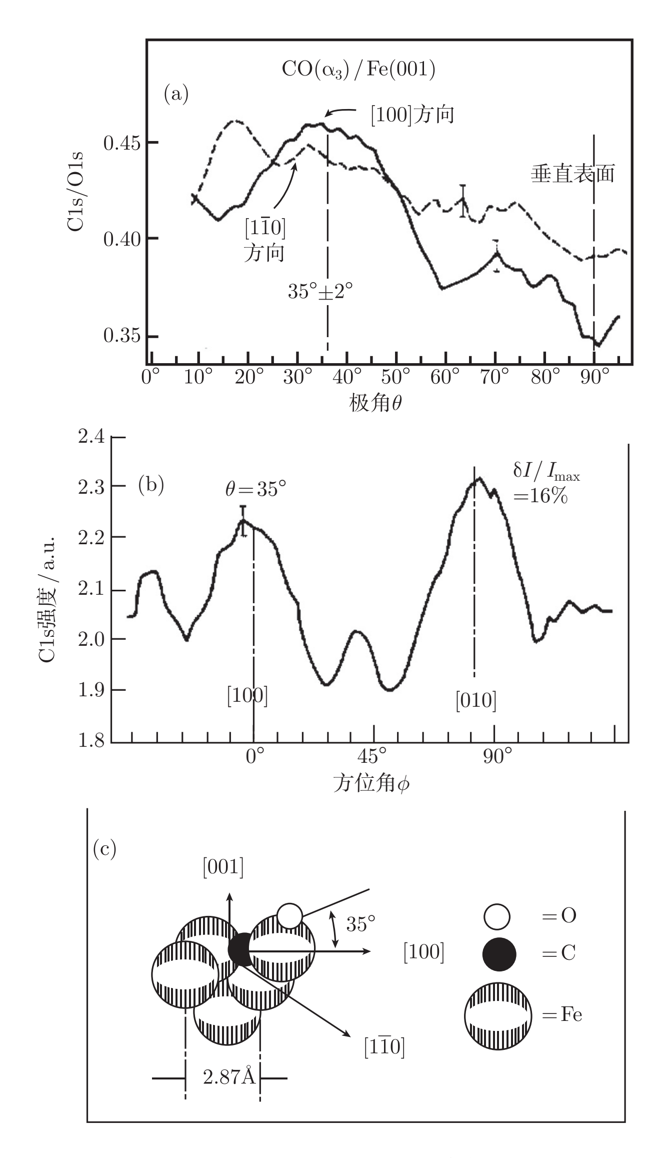


图 11.36　Co/Fe(001)α_3 吸附态的 XPD

(a) 在方位角 [100] 和 [1$\bar{1}$0] 上进行极化角扫描的 XPD; (b) 固定极化角为 35°, 进行方位角扫描的 XPD; (c) 从以上实验结果推出的 CO 的 α_3 态在 Fe 表面的吸附的几何位置

2. XPD 研究薄膜的外延生长

图 11.37[190] 是在 Ni(001) 表面外延生长的 Cu 在各个方向可能的最近邻前向散射位置. 可以看到, 当外延层只有一个单原子层时, 在 θ=0 及其他角度观察不到任何前向散射峰. 当生长两单原子层时, 分别在 $\theta = 45°$ 和 $\theta = 18.4°$ 观察到两个

衍射峰, 它们是由第二层原子发射的电子受到第一层原子的前向散射. 继续生长达到三个原子层后, 出现 $\theta = 90°$ 和 $\theta = 26.6°$ 的衍射峰. 而第四层和第五层则分别在 $\theta = 71.6°$ 和 $\theta = 63.4°$ 出现衍射峰. 图 11.38[190] 表示在 Ni(001) 表面外延生长各种覆盖度的 Cu 后, Cu 2p3d3d 俄歇电子的极化角扫描的光电子衍射的理论和实验曲线, 其 X 射线激发的俄歇电子的动能为 917eV. 俄歇电子与光电子在散射性质上是相同的. 从图可以看到, 0.94ML 的实验曲线与 1ML 的理论计算曲线相似. 在理论曲线中, 位于 $\theta = 20°$ 的衍射峰并不是来自于零级衍射峰或前向散射峰, 而是来自于一级衍射峰. 2.1ML 的实验曲线与 2ML 的理论曲线相似, 其主要衍射峰位于 45° 和 21°. 而 3.3ML 的实验曲线与 3ML 的理论曲线相似, 四个衍射峰分别位于 20°、45°、69°、90°. 在 2.1ML 的实验曲线中出现 90° 的弱峰, 表示在该原子层生长时出现了 3ML 的岛状生长. 图中 14ML 的实验曲线和体衍射峰的实验曲线及理论曲线也符合较好. 由此可见, 测量前向衍射峰随蒸发厚度的变化就可以得到外延层生长的信息, 如是岛状生长还是层状生长, 进一步还可以研究外延层相对于衬底的应变情况.

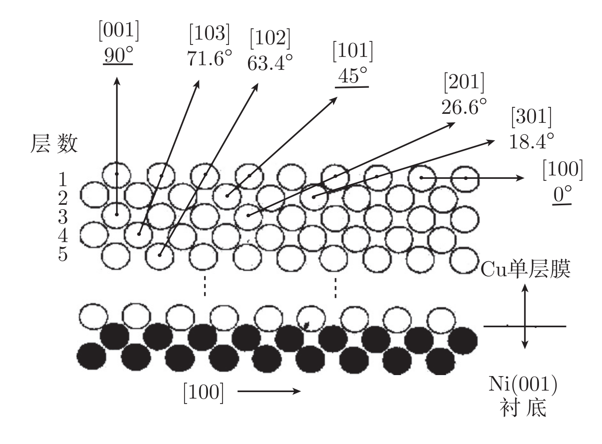


图 11.37 Ni(001) 表面外延生长的 Cu 在各个方向可能的最近邻前向散射位置

在半导体材料外延生长中, 由于外延薄膜和衬底之间的晶格失配会导致外延层相对于衬底的应变. 而这种应变对于外延生长的半导体薄膜及其与衬底界面的结构和光电特性影响极大. Si 和 Ge 晶格常数分别为 5.34Å和 5.56Å, 因此, 不管是在 Si 表面外延生长 Ge 还是在 Ge 表面外延生长 Si, 其晶格失配会达到 4%.

下面以 Si/Ge(001) 和 Ge/Si(001) 为例, 说明如何利用 XPD 技术研究晶格失配引起的应变. 图 11.39[191] 是 Si/Ge(001)、Si(001) 和 Ge/Si(001) 体系, Ge3d 或 Si2p 的 XPD 在 [010] 方位角的极化角扫描曲线. 所有表面在测量前都显示出清晰的 p(2×1) 重构. 在清洁的 Si(001) 表面, 出现两个强烈的前向散射峰, 分别位于 45° 和 90°. 其中, $\theta = 45°$ 表示生长的第一层原子发射的光电子受到第三层原子的散

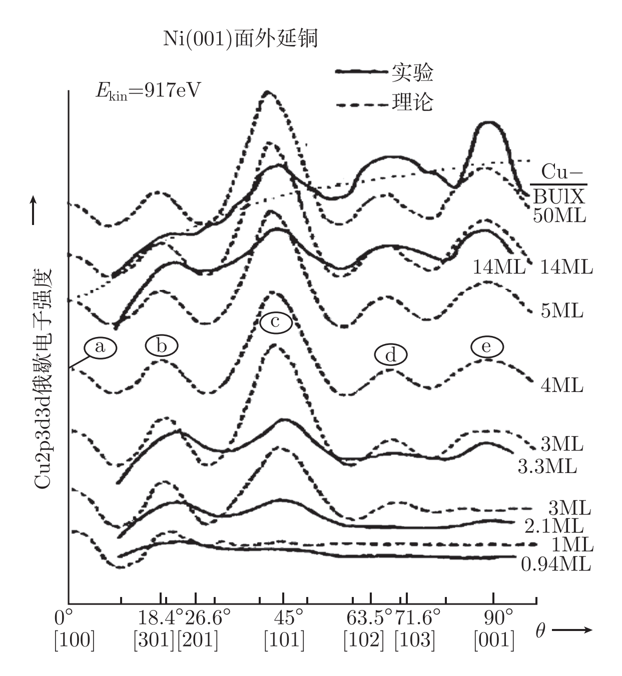


图 11.38　在 Ni(001) 表面外延生长各种覆盖度的 Cu 后, 由 X 射线激发的动能为 917eV 的 Cu 2p3d3d 俄歇电子的极化角扫描的光电子衍射的理论和实验曲线

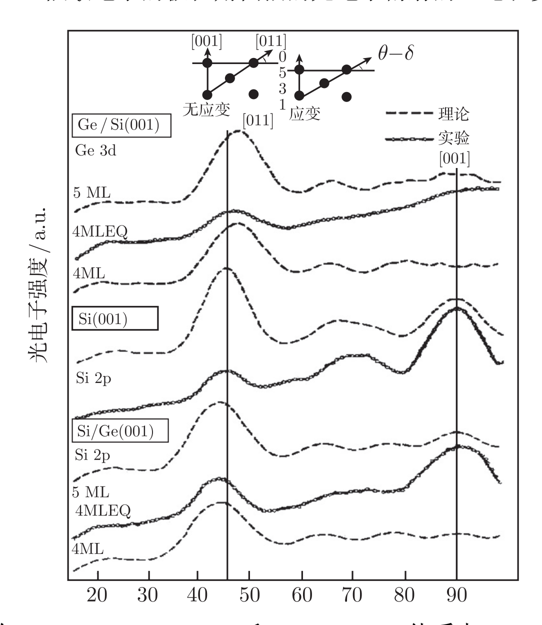


图 11.39　在 Si/Ge(001)、Si(001) 和 Ge/Si(001) 体系中, Ge3d 或 Si2p 的 XPD 在 [010] 方位角的极化角扫描曲线

射, 而 $\theta = 90°$ (垂直出射) 则表示生长的第一层原子发射的光电子受到第五层原子的散射, 它们正是预期的无应变金刚石结构体系分别来自 [011] 和 [001] 方向的前向散射峰. 如图 11.39 所示, 在 Si(001) 表面, 衬底温度为 390°C 时生长 4ML 的 Ge 后, 只观察到 $\theta = 45°$ 的衍射峰, 这说明 Ge 在 Si 表面是层状生长. 因为如果是岛状生长, 必然会有原子处于第五层的位置, 从而导致垂直出射的光电子衍射峰的出现. 而在 Ge(001) 表面, 衬底温度为 330° 时生长 4ML 的 Si, 观察到沿 [011] 和 [001] 方向的两个强烈的前向散射峰. 由此说明, 必然有部分 Si 原子处于第五层上, 这就是说, Si 在 Ge 表面是岛状生长. 由图 11.39 还可以看到, 在 Ge/Si(001) 体系中, Ge3d 沿 [011] 方向的前向散射峰, 其角度大于 45°. 而在 Si/Ge(001) 体系中, Si2p 沿 [011] 方向的前向散射峰, 其角度小于 45°. 这是因为前者的 Ge 薄膜在界面受到水平方向的压应力导致垂直方向原子间距增大而使前向散射角增加. 而后者 Si 薄膜在界面受到水平方向的张应力导致垂直方向原子间距减小而使前向散射角减小. 根据测量的前向散射峰角度的偏差, 根据简单的几何关系, 可以得到外延薄膜在垂直方向上的原子层间距. 对于 Ge/Si(001) 和 Si/Ge(001) 体系, 其值分别为 5.6Å和 5.31Å. 说明 XPD 能够研究晶格失配引起的应变.

3. ARPEFS 技术的应用

通常, XPD 技术固定激发光或发射的光电子能量, 仅扫描角度. 当光电子能量比较高时, 前向散射占主导. 当光电子能量较低的情况下, 背散射截面相当大, 有利于提供吸附体和衬底之间的信息. 因此, 背散射的强衍射现象只有在较低的电子能量下才能观察到, 要得到这一区间的电子能量只能应用同步辐射光作激发源. 所以, 背散射方向的实验技术是随着同步辐射装置以及软 X 射线光束线的出现而发展起来的. 尽管背散射实验也可以使用角度扫描的方法进行, 但更多的则是利用改变光子能量的方法进行, 这就是 ARPEFS 技术. 下面举例说明如何利用 ARPEFS 技术研究原子和分子在金属或半导体表面的吸附.

以吸附在 Cu 表面的 S 为例[192], 图 11.40 得到的是以调制函数 $\chi(E)$ 表示的 (2×2)S/Cu(001) 的 ARPEFS 谱. 图中的三条曲线分别从 Cu 晶体的 [001]、[011] 和 [111] 晶向测量而得到. 图 11.41 给出了其几何结构示意图. 其中俯视图表明吸附的 S 呈 (2×2) 再构. 图中标出了光电子出射方向, 即沿 [001]、[011] 和 [111] 等方向, A、O、C 表示被 S 覆盖的 Cu 原子. 从图中还可以看到, 由于 S 的吸附, 引起顶层 Cu 原子的重构. S 在 Cu 表面吸附, 可能处于各种不同的吸附位置, 如顶位、桥位或四度穴位. 为了确定 S 原子的吸附位置, 利用多重散射的球面波模型对各种吸附位置的 $\chi(E)$ 进行计算并与实验曲线进行比较. 图 11.42 是沿 [111] 方向的实验数据和理论计算结果. 由图中可以看出, 只有四度穴位的理论计算曲线与实验符合较好. 沿 [001] 和 [011] 方向, 可以得到相同的结果. 由此可见, S 原子吸附在四度穴

位的位置上. 经过优化计算后, 在三个方向得到的理论和实验的拟合结果显示在图 11.43. 可以得到优化后 S 吸附在 Cu 表面的几何结构参数, 其中 S 与 Cu 之间的键长为 2.61Å, 吸附的 S 原子导致第一层 Cu 原子产生重构, 在横向方向上朝吸附位置移动了 0.05Å, 在纵向方向上向体内移动了 0.06Å; 第二层 Cu 原子在垂直方向的高度也不一致, 被 S 覆盖的 Cu 原子, 比第二层的其他 Cu 原子高 0.13Å; S 与被其覆盖的第二层 Cu 原子的垂直距离为 3.04Å; 吸附的 S 原子导致衬底 Cu 原子表面的弛豫和重构的示意图见图 11.44, 该图是沿 [001] 和 [011] 方向的截面图. 由此可以看到, ARPEFS 对吸附原子的三维的局域环境非常敏感, 它是研究吸附结构以及表面弛豫和重构的重要手段.

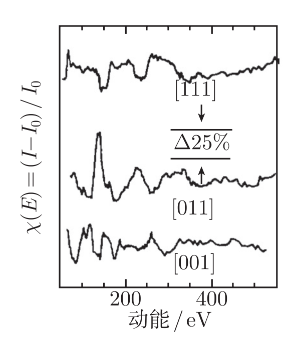


图 11.40　Cu(001)-(2 × 2)S 的 ARPEFS 谱

4. 化学位移的光电子衍射

在讨论光电子衍射时, 使用的芯能级通常仅有一个单峰. 实际上, 由于原子所处的化学环境不同, 如表面原子与体内原子以及同种原子不同的化学键都可能引起芯能级的化学位移. 随着光电发射的能量分辨率的提高, 人们逐渐开展了化学位移的光电子衍射的研究. 因此, 光电子衍射的实验技术就不仅是 “元素分辨” 的分析方法, 而且也可以区分不同化学状态, 即 “态分辨” 的表面结构分析方法. 在吸附表面的研究中, 因为吸附状态的多样性, 吸附原子的能级随吸附位置或吸附体与表面原子距离的不同呈现不同的位移量, 化学位移的光电子衍射可以独立地确定各种吸附体原子坐标. 下面以 PF_3 在 Ni 表面的吸附为例[193], 说明如何利用化学位移的光电子衍射研究分子的吸附.

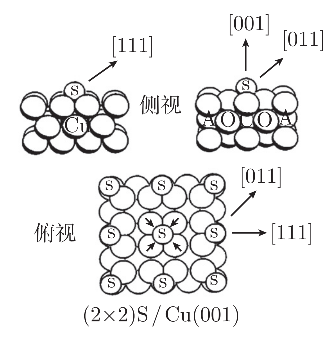


图 11.41　Cu(001)-(2 × 2)S 的几何结构示意图

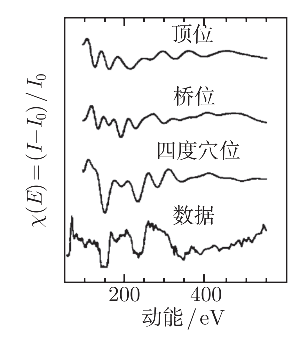


图 11.42　沿 [111] 方向的 $\chi(E)$ 实验数据和理论计算结果

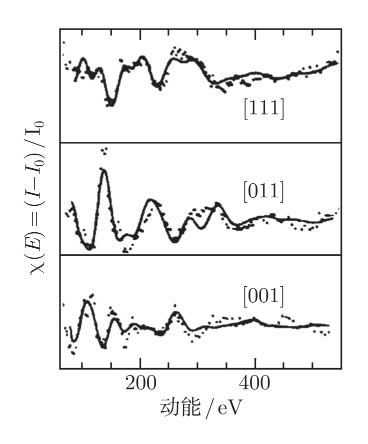


图 11.43 经过优化计算后, 最终在三个方向得到的 $\chi(E)$ 理论和实验的拟合结果

[001] [011]
S
Cu
硫导致的重构

图 11.44 吸附的 S 原子导致衬底 Cu 原子表面的弛豫和重构的示意图

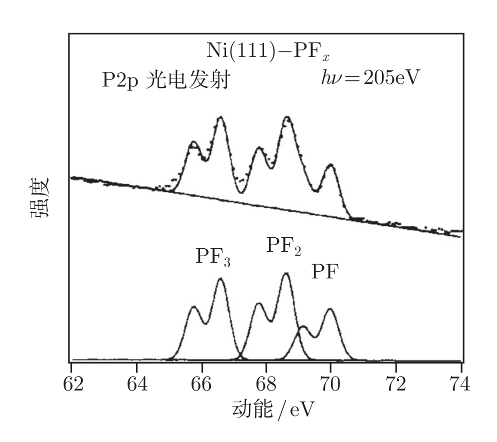


图 11.45 在 Ni(111) 表面 PF_3 经 200eV 的电子轰击后的 P 2p 的光电子能谱, $h\nu = 205$eV

在光辐射或电子照射下, PF_3 分子可以生成 $PF_x(x = 1,2,3)$ 分子共同吸附在金属 Ni 表面上. 吸附在 Ni(111) 表面上的 PF_3 经 200eV 的电子轰击后的 P2p 的光电子能谱如图 11.45 所示, 三种不同的化学价态 (即 PF_3 、PF_2 和 PF) 的 P 原子的化学位移以及自旋轨道分裂都清晰可见. 在 70~260eV 能量范围分别测量各种分子的 P2p 能级沿 [110] 方位角的 0° (NPD) 和 30° (OPD) 极角方向的 ARPEFS 谱. 图 11.46 为各种分子的调制函数的实验测量值以及理论计算拟合的最好值, 小插图是理论计算结果与实验的调制函数之间的可靠性因子随吸附距离的变化, 各个 R 因子的最小值对应的即是分子的吸附位置. 从图中可以看到, 三种分子在 Ni 表面吸附在不同的位置. PF_3 吸附在顶位, 距第一层 Ni 原子 (2.07±0.05)Å; PF_2 则吸附在 (1.70±0.05)Å的桥位上; 而 PF 相对复杂, 在不同的三次对称中心 fcc 格位和

hcp 格位 (底位) 上 R 因子给出相等值, 并且 R 因子相对较大. 这可能是因为 PF 的峰位在高动能端与 PF_2 峰有重叠, 在比较小的能量扫描范围对真实值的偏移比较大所致. 它的吸附距离是 (1.65±0.05)Å.

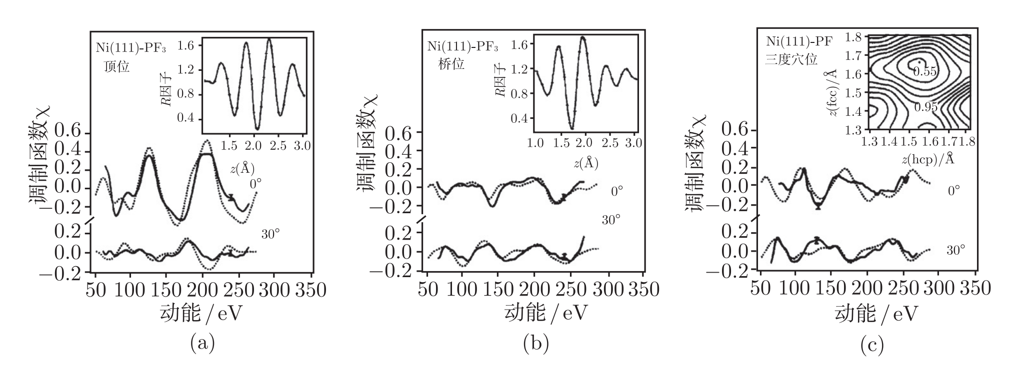


图 11.46 Ni(111)-PF_x 沿 [110] 方位角的 0°、30° 极角方向 P2p ARPEFS 调制函数的实验测量值以及理论计算拟合的最好值, 小插图是理论计算结果与实验的调制函数之间的可靠性因子随 p-Ni 层间距的变化 (a) Ni(111)-PF_3, 吸附在顶位 (b) Ni(111)-PF_2, 吸附在桥位 (c) Ni(111)-PF_2, 吸附在三度穴位

图 11.47 是 PF_3、PF_2、PF 在 Ni(111) 表面共吸附的几何结构示意图. 当吸附的 PF_3 分子陆续失去 F 原子后, 其局域吸附位置则逐渐由顶位到桥位再到穴位变化, 从而使 P 保持恒定的配位数. 这一点可以从图 11.47 中得到证实. 从这个例子可以看到, 对于共吸附的具有相同元素原子的分子碎片而言, 化学位移的光电子衍射是区分其吸附几何结构的有效方法. 当然, 该方法需要光电子能谱仪具有极高的能量分辨率, 从而区分微小的化学位移. 随着第三代同步辐射光源的发展, 这种方法会越来越得到广泛的应用.

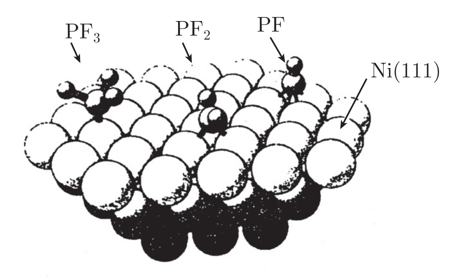


图 11.47 PF_3、PF_2、PF 在 Ni(111) 表面共吸附的几何结构示意图

11.3 光电子显微技术

11.3.1 引言

光电发射电子显微镜 (photoemission electron microscope, PEEM) 是用电子透镜直接将发射的电子成像到一个屏幕上并将电子图像转换成可见光图像. 第一台 PEEM 的发明要追溯到 20 世纪 30 年代, 伴随着电子透镜和所谓的发射显微方法的建立. Brüche 等于 1932 年以 UV 为光源得到了从金属发射的光电子的图像[194], 其主要的设计理念沿用至今. 八九十年代, Rempfer 等改进了电子光学系统, 其结构类似于低能电子显微镜 (low energy electron microscope, LEEM). 这种技术的改进得益于几个相关领域技术方面的突破, 其中包括制备超高真空配件的材料质量的提高、表面敏感的结构和化学分析方法 (特别是光电子能谱) 的发明和发展、图像增强剂和电子/光子探测器的快速发展、大功率低发射度同步辐射光源的建设等. 目前利用 UV 光源的电子发射显微镜可以实现 10nm 以下的空间分辨, 利用 X 射线可以实现几十纳米的空间分辨, 实际的目标已经接近发射显微方法在能量分辨和空间分辨上的物理极限[195,196], 空间分辨即指低能电子的平均自由程. 而基于同步辐射的高亮度、波长可调以及偏振性而发展起来的 PEEM 则进一步克服了以往基于常规真空紫外和 X 射线光源的光电子显微术非元素灵敏的缺陷, 从而为研究表面与界面的化学特性与磁性等提供了前所未有的机遇. 但 PEEM 技术不仅限于表面和薄膜的研究, 近年来也已经扩展到生物学[197]、医药学[198]、地质学[199] 等新领域, 特别是在磁性材料的研究中已经发挥了重要的作用.

在对亚微米甚至纳米尺度表面过程研究兴趣的驱动下, PEEM 的应用日益广泛, 第三代同步辐射光源基本都建有专用的仪器设备. 通过利用 X 射线吸收技术以及与线二色 (linear dichroism, LD) 和圆二色 (circular dichroism, CD) 的结合, PEEM 已经成为对表面、薄膜以及界面磁性态成像的主要技术.

11.3.2 基本原理

光电发射电子显微镜记录的是样品吸收电离辐射而发射的电子. 电子被样品与物透镜 (也称阴极透镜) 的外电极之间的强电场加速, 物镜产生的放大图像再被一系列磁或静电电子透镜放大上百或上千倍, 最后用二维电子探测器记录电子的发射.

当 X 射线被物质吸收的时候, 电子从芯能级被激发到未占据的电子态, 留下空的芯能级态. 芯空穴的衰退过程导致二次电子的产生. 电子的俄歇和非弹性散射过程产生低能电子流, 其中有些电子穿越样品表面逃逸到真空, 被 PEEM 的电子光学系统收集. 由于辐射能量以及样品功函数的不同, 一个宽的电子谱随之产生. 这种

宽的电子分布是 PEEM 图像失真的主要来源, 这是因为电子透镜不是单色的而是多色的 (chromatic). 尽管 X 射线的穿透能力比较强, 由于发射的电子来源于非常浅的表面, PEEM 是表面敏感的技术. 通常大部分信号产生于表层 2~5nm.

光电发射电子显微镜是通过表面形貌、元素、化学成分以及磁性等因素的变化产生的衬度而成像的, 衬度的起源分述如下.

1. 表面形貌衬度

表面形貌衬度是由加到具有不同表面特征 (粗糙表面) 的电场的变形造成的, 如图 11.48 所示. 电子加速电场的弯曲打乱了电子的轨迹, 从而产生图像的不同衬度, 其结果是造成分辨率和局部聚焦水平的降低.

2. 功函数衬度

当使用 UV 光激发时, 功函数衬度占据主导, 此时的光子能量接近于表面材料的功函数. 对多组分表面材料体系, 局部功函数的差异就会导致电子发射的巨大反差, 如图 11.49 所示.

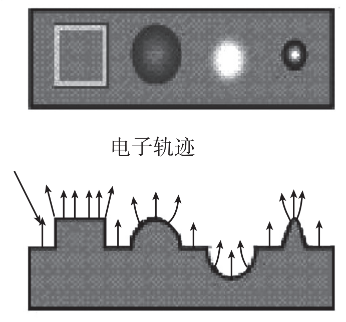


图 11.48 表面形貌衬度的产生机制

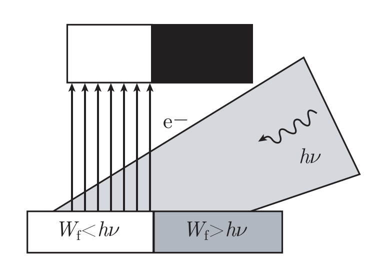


图 11.49 表面材料的功函数对光电发射的影响

3. 元素衬度

元素衬度是通过调节入射 X 射线波长跨越元素的吸收边来实现的. 当电子从基态能级激发到价电子态时, 会产生强烈的共振效应, 此时 X 射线吸收及导致的光电子的发射强度在元素的吸收边强烈增强. 这种增强效应是对原子的化学环境敏感的, 因此表面上包含对应元素的区域发射更多的光电子, 从而在 PEEM 图像中会在指定元素吸收边处显得更明亮.

图 11.50 是 PEEM 元素衬度图像. 该图使用电子束刻蚀得到, 其中的轮辐用金属 Ni 制得, 缝隙用光刻胶填充. 当光子能量调节到 Ni 元素 L_3 吸收边的白线位置时, 强烈的元素衬度出现. 由图可以明显看出, 内环轮辐的宽度为 100nm. 第二代 PEEM 能够分辨出 30nm 左右刻蚀失败时的轮辐宽度, 尽管衬度差些.

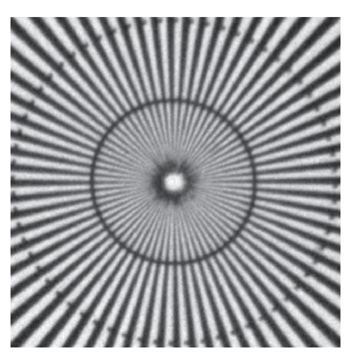


图 11.50 PEEM 中化学元素衬度的来源

4. 化学成分衬度

化学成分衬度是利用近边 X 射线吸收精细结构谱获得的. 典型情况是在指定的吸收边附近采集若干不同 X 射线能量下的图像, 图像之间的差异可以用来探测表面的局域成键特征.

图 11.51 显示来自深层海底锰结核的 PEEM 图像. 当调节光子能量时, PEEM 图像中的不同区域会由于不同的化学组成和材料中元素的氧化态不同而在不同的能量时被 “点亮”. 不同区域采集到的吸收谱显示明显的差异. 这一研究也诠释了光谱显微的概念.

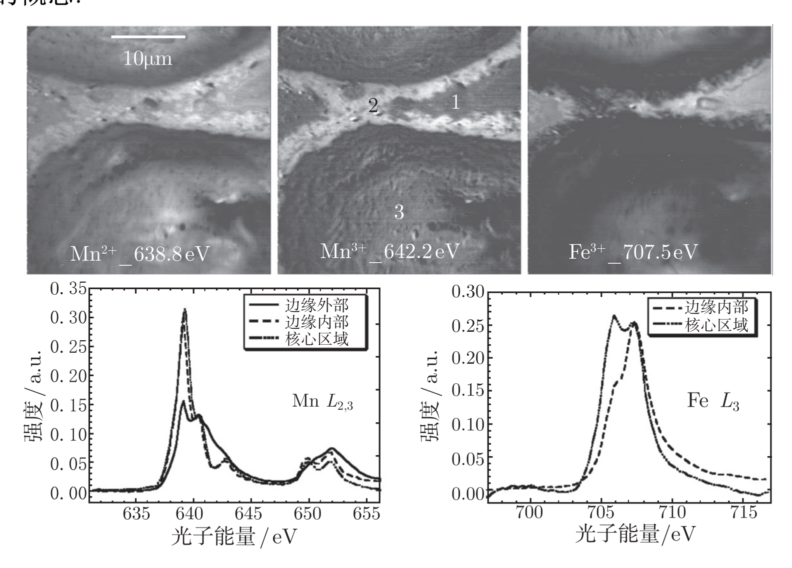


图 11.51 PEEM-2 采集的化学成分衬度图像

5. 磁性衬度

磁性衬度是通过同步辐射的偏振特性, 利用磁性圆二色(XMCD) 或磁性线二色(XMLD) 获得.

利用偏振 X 射线激发采集的 PEEM 图像可以呈现磁性材料和薄膜常常显示的磁畴. $L_{3/2}$ 吸收边的 X 射线磁性圆二色对铁磁畴的方向是敏感的, 缩放比例是 $\cos^2\alpha$, 其中的 α 是铁磁方向与 X 射线圆偏振方向的夹角. 用相反或相同偏振性的光在 L_3 和 L_2 两个能量边采集的 PEEM 图像, 所形成的成比例或非对称图像会显示磁畴结构, 其他的衬度会被抑制, 如图 11.52(a) 上图所示.

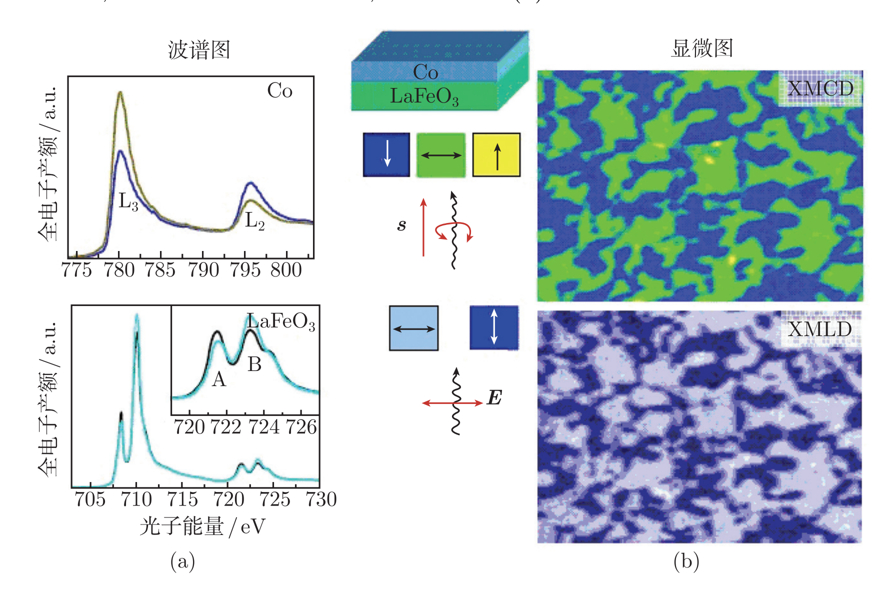


图 11.52　用 PEEM 测量铁磁和反铁磁材料的磁畴结构

反铁磁体是用线偏振的 X 射线用类似的方式成像. 强的 X 射线磁性线二色出现于过渡金属氧化物的 L 边, 同样依赖于 $\cos^2\alpha$, 其中的 α 是铁磁方向与 X 射线线偏振方向的夹角. 适当能量下的 XMLD 图像显示反铁磁畴结构. 图 11.52(b) 是铁磁和反铁磁体的局部谱, 数据取自 $Co/LaFeO_3$ 铁磁/反铁磁双层结构, 所展示的是两种材料之间的界面交换耦合作用.

6. 分子取向衬度

分子轨道的取向可以用线偏振的 X 射线探测, 因为当入射光的电场矢量方向与分子轨道的取向平行时可以获得比垂直时更强的吸收.

在实际工作中, 出射的电子具有不同的速度、能量以及出射角度, 导致图像的模糊, 因而产生所谓的多色失真和球形失真. 曲面电子反射镜的双曲线场理论上可

以消除光电发射电子显微镜的这两种失真. 这种失真矫正的理念已经成功应用于光学显微镜和透射电子显微镜. 在用 X 射线光源时色彩失真占主导, 因为相比真空紫外 (UV) 激发而言, 发射的电子有宽得多的能量分布.

11.3.3 PEEM 仪器和工作模式

PEEM 仪器主要部分是电子透镜, 其中有纯粹的静电透镜, 也有的包含磁透镜. 本节主要介绍用于同步辐射的几种 PEEM 仪器.

1. PEEM1

PEEM1 的工作原理如图 11.53 所示, 由一个物透镜、一个成像探测器和一个位于物镜后聚焦平面的狭缝 (衬度狭缝) 组成 (a), 狭缝用于限制接收角度, 即视场的大小. 随后, 为了提高清晰度增加了一个投影透镜和对照狭缝 (即减速栅极)(b), 但没有实质性的改变.

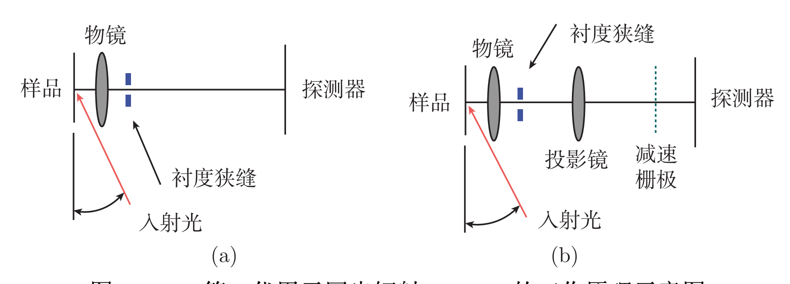


图 11.53 第一代用于同步辐射 PEEM 的工作原理示意图

2. PEEM2

第二代光电发射电子显微镜 (PEEM2) 是利用静电透镜和不带失真矫正的常规仪器, 由 Howard-Padmore 设计, 其工作原理如图 11.54 所示. 光激发的电子从样品逸出被 15~20kV 的高压加速. 物镜和传输透镜在一个背聚焦的平面狭缝后面产生一个中间像, 这个像被两个投影透镜放大. 电子透镜的空间分辨率和透过性 (效率) 可以通过位于 15~50mm 的背聚焦平面狭缝来改变. 用光纤耦合到磷光剂上的 CCD 探测电–光图像, 其空间分辨率约 20nm[200]. PEEM2 接受样品的宽度可以达到 15mm, 并且可以与四个宽度在 12μm~2mm 可变的狭缝中的任何一个匹配, 狭缝越窄分辨率越高, 但是在分辨率与电子透过滤之间有一个平衡.

在光电发射电子显微镜中, 照亮样品的 X 射线光源点比显微镜的视场大, 因此分辨率只受限于聚焦系统. PEEM2 的四个透镜可以将电子图像聚焦成不同的大小. 尽管 CCD 可以在 1 秒钟内抓拍四副图像, 但实验过程中典型的曝光时间是几秒钟. 实际的 PEEM2 装置如图 11.55 所示.

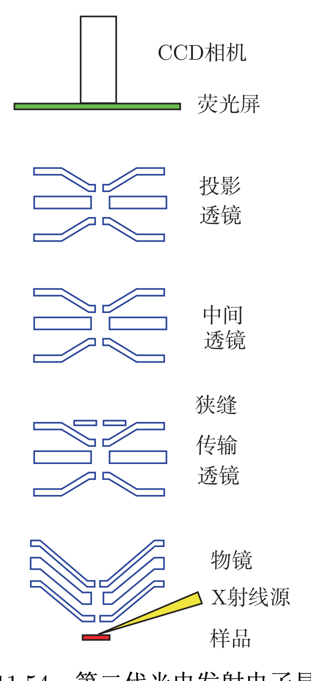


图 11.54 第二代光电发射电子显微镜 PEEM 工作原理示意图



图 11.55 PEEM2 的实际照片

3. PEEM3

PEEM3 是新一代具有失真矫正功能的光电发射电子显微镜, 其空间分辨率小于 5nm. 高通亮、高空间分辨率以及约 50ps 的时间分辨率使得这一新仪器能够以前所未有的能力对复杂材料的元素特征、化学特征以及磁特征等的研究成为可能. PEEM3 主要由一组静电透镜、一个磁束分离器 (magnetic beam separator) 和一个静电反射镜组成.

图 11.56 为 PEEM3 的工作原理示意图. 样品发射出来的光电子首先被静电物镜成像并传入磁分离器磁体中, 磁分离器磁体以 90° 将电子反射传入第一个电子反射镜 (M1). 反射镜被设计成与静电透镜有反向失真, 从而使失真被消除, 得到高空间分辨和高色彩分辨的图像. 电子再通过分离器偏转 90° 投影到右边的 CCD-1. 关闭加到 M1 上的电压, 电子穿过 M1 中的一个小孔在 CCD-2 上成像.

带失真矫正的显微镜 PEEM3 应用了一个曲面电子反射镜来记录最低级的电子失真和加速电场. 一个双极分离器磁铁将电子束导到反射镜并返回到显微镜的投影光学 (projector optics) 系统中. 四个反射镜电极允许对球形和色彩失真矫正, 以及对反射镜的放大倍率进行精细调节. 选择 10~50μm 的背聚焦平面狭缝对分辨率和透过率进行优化. 由三个透镜组成的投影光学系统能够产生 300~10000 的总

光学放大倍率. 静电和磁偏转器 (deflector) 用来修正束流的方位和形状.

图 11.56 第三代光电发射电子显微镜 PEEM 工作原理示意图

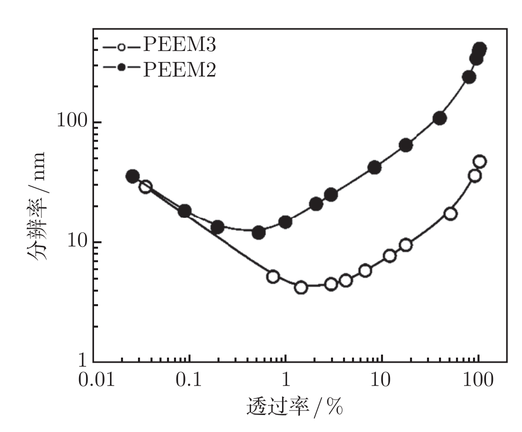


图 11.57 PEEM2 和 PEEM3 的分辨率与电子光学系统透过率的理论关系曲线

图 11.57 是计算的 PEEM2 和 PEEM3 的分辨率随电子光学系统透过率的变化曲线, 透过率可以通过背聚焦的平面狭缝的大小变化进行调节. 用最小的可用狭缝, PEEM2 和 PEEM3 的透过率约百分之几. 不用失真矫正的 PEEM2 最好的分辨率为几十纳米, 而失真矫正可以将分辨率改进约一个量级, 达到约 5nm. 即使在高透过率下 (如开大或不用狭缝), 失真矫正本身也可以达到 100nm 以下的分辨率. 因此失真矫正技术的应用将大大改进 PEEM 技术用于对辐射敏感的样品, 如高分子的探测能力.

11.3.4 光电发射电子显微镜在磁性材料研究中的应用

1. *皮秒级超快磁化动力学研究*

泵–浦实验是用第一个短泵脉冲启动动态过程, 然后用第二个短探针脉冲测量系统的状态, 从而测量该系统平均、重复的动力学特征. 系统动力学的确定是即时捕获系统的瞬时状态随泵脉冲与探针脉冲之间迟滞时间的变化. 随机过程在泵–浦实验中检测不到. 时间分辨率受限于两个脉冲的缠绕长度或启动时间. 美国 LBNL 的 ALS 光源产生 50~80ps 的 X 射线脉冲, 一个同步的激光脉冲用做泵以及来自电子脉冲发生器的短电流脉冲. 实验的重复速率为 3MHz, 是根据 ALS 光源在两束团模式下的束团频率设定.

磁化动力学实验通常需要一个快速磁场脉冲将材料激发到有磁性模式. 在 ALS 的 PEEM 实验, 磁场脉冲用一个光导开关产生, 开关集成在一个 RF 频率波导中. 磁性样品安放在波导顶端, 当激光触发光开关产生电流脉冲时, 样品受到一个平面内磁场的作用, 如图 11.58 所示. 激光也可以通过电子激发或热激发效应直接激发磁性样品.

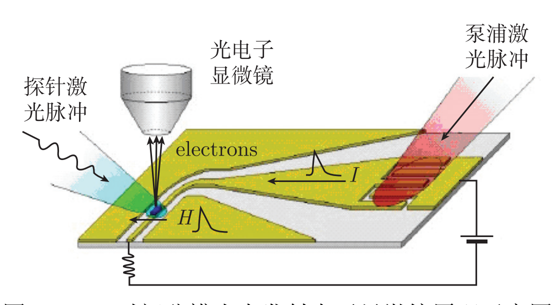
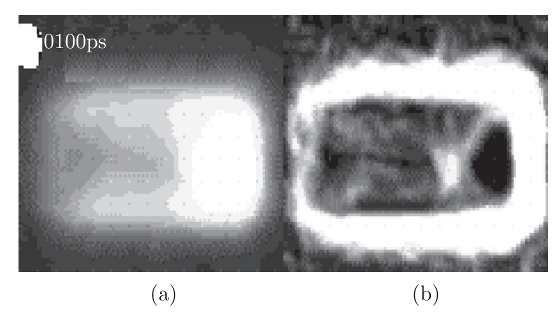


图 11.58 时间分辨光电发射电子显微镜原理示意图

对时间分辨 PEEM 实验, 为了超过探针脉冲长度给定的时间分辨率, 需使用条纹相机作为探测器. 同步辐射电子储存环的 X 射线实验, 闪频观测 (stroboscopic) 实验的时间分辨率由 X 射线脉冲长度给定, 一般为 30~100ps. 条纹相机可以分辨 X 射线脉冲间隔内样品发生的动力学过程. 利用 X 射线, 可以实现 1~2ps 的时间

分辨率. 对于 UV 脉冲, 由于发射电子的能量带宽相比 X 射线产生的电子而言大幅度减小, 分辨率可以达到几百飞秒.

同步辐射光是脉冲光源, 可以开展时间分辨率约为 70ps 的泵–浦实验. 利用激光泵和 X-PEEM 实验可以观察微磁体的磁化动态过程, 揭示出纳米尺度的核心部分决定该体系的磁性动力学[201]. 美国和德国的一个联合研究组利用 ALS 新型的时间分辨光电发射成像技术分辨出一个矩形 Co 片内磁涡流在激发电场脉冲作用下的运动, 揭示了出现在微米大小磁图案中的奇特磁结构, 如图 11.59 所示. 实验观察到的涡流中心在如此短时间内的旋涡状轨迹, 分析说明磁化运动是由磁化图案中的手性或手征诱导的, 从而证明了手性在微磁体动力学中起着非常重要的作用.



(a) (b)

图 11.59 PEEM 拍摄的时间分辨磁化动力学电影, 表明磁涡流在驱动电场脉冲作用后 8ns 时间内的运动

图中显示的是原始的磁二色图像 (a) 和梯度图像 (b), 畴壁和涡流中心的衬度明显

1ps 甚至更高的时间分辨可以利用条纹相机 (streak camera) 探测器实现[202]. 在超快激光激发下元素分辨的动态退磁过程开创性的工作是用 Fe/Gd 多层膜样品在 ALS 完成的. 样品用红外强激光脉冲在其约 230°C 的居里温度以上激发, 自旋和轨道力矩动力学用圆偏振的 X 射线采用透射模式监测.

在 Fe 和 Gd 的吸收边采集到的两种偏振方向的偏振 X 射线的条纹经过差减, 显示出零时间时的全部磁损失及红外泵激光的到达时间. X 射线圆二色图显示, XMCD 随入射 X 射线能量和时间的差异证明 Fe 和 Gd 都有退磁过程 (它们之间是反铁磁耦合), 而且 $FeL_{2/3}$ 和 $GdM_{4/5}$ 两个吸收边表现大致相同的动力学, 如图 11.60(A) 所示. 利用加和规则得到, Fe 和 Gd 的自旋和轨道磁矩在约 2.5ps 时间分辨内快速衰减, 如图 11.60(B) 所示. Fe 和 Gd 同步退磁, 表明两层材料之间强烈的耦合作用.

2. 磁性多层膜中的自旋准直现象

X-PEEM 目前越来越广泛地应用于磁学和表面科学前沿问题的研究, 其中铁磁、反铁磁及多铁薄膜是研究的重要领域. 例如, 研究铁磁与反铁磁层之间的交换

偏压, 已从微观层次更深入地理解它们之间的铁磁耦合效应. 铁磁层与相邻的反铁磁层自旋之间方向性耦合的机制一直是磁性多层膜研究中悬而未决的问题, 2000 年 Nolting 等的研究为解决这一问题迈出了一大步[203,204].

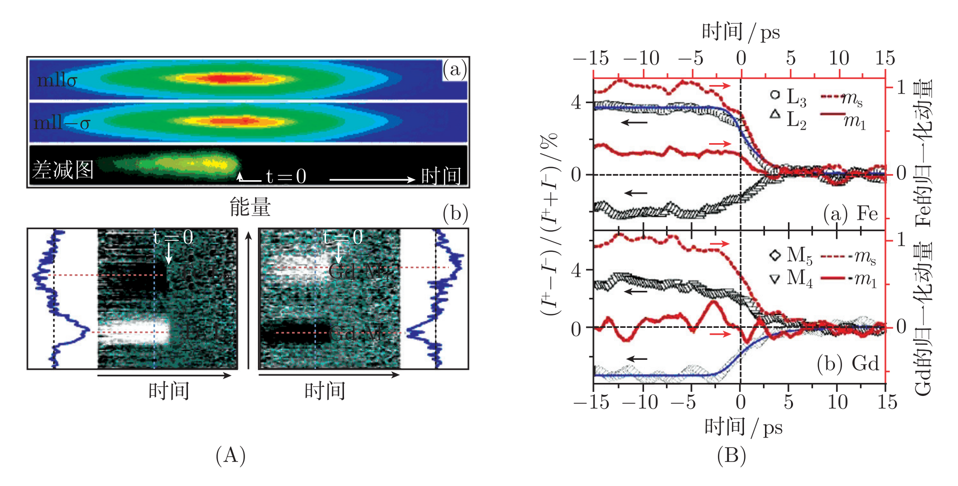


图 11.60 (A) (a) 交替 X 射线偏振性和样品磁化方向时 Fe L_3 吸收边的透射 X 射线条纹. 差减 (即 XMCD) 条纹揭示了 $t = 0$ 时, 即激光加热样品时一个快速退磁现象. (b) Fe $L_{2,3}$ (左) 和 Gd $M_{4,5}$ (右) 吸收边瞬态 XMCD 的时间–能量关系图, 证明激光辐射后跨越吸收谱的二色性完全消失. 图像两边的谱线是 Fe 和 Gd 平均 1.5ps 采集的 XMCD 谱. (B) (彩线) Fe $L_{3,2}$ (a) 和 Gd $M_{5,4}$ 吸收边的瞬态二色性 (左坐标) 以及 Fe (a) 和 Gd (b) 原子的瞬态自旋和轨道磁矩 m_s, m_l (右坐标). 两种金属材料的退磁过程是同步的, 而且自旋磁矩和轨道磁矩的衰减也是同步的. 为便于比较, 反铁磁耦合的 Gd 磁矩符号以负号标识

自旋之间方向性耦合又称交换偏压, 在以巨磁阻效应 (GMR) 为基础的磁性器件, 如磁写头和磁存储等单元中起着关键作用. Stöhr 等利用 PEEM2 获得的磁二色图像揭示了反铁磁体镧铁氧化物 $LaFeO_3$ 与在上面生长的铁磁性 Co 薄膜界面之间两面的磁性结构, 以及孤立 (individual) 的铁磁畴的局域剩余磁滞回线, 观察到局域的交换偏压, 如图 11.61 所示. 实验结果意味着铁磁自旋在一个接一个畴中的准直排列是由其下反铁磁层中的自旋方向决定的. 这种实验可能会导致对交换偏压难以琢磨的机理有一个确定的理解.

3. 非对称磁化反转的直接成像

对速度更快、效率更高磁数据存储器的不断寻求, 计算机硬盘的读出头等器件的设计多数是通过将具有不同性能的磁性薄膜组合在一起进行多次反复试验. 要加速探索更优越的材料, 研究人员正在努力对微观结构和铁磁层和反铁磁层之间的相互作用有更好的理解. 来自美国和意大利的研究人员利用 X 射线磁力计解决了

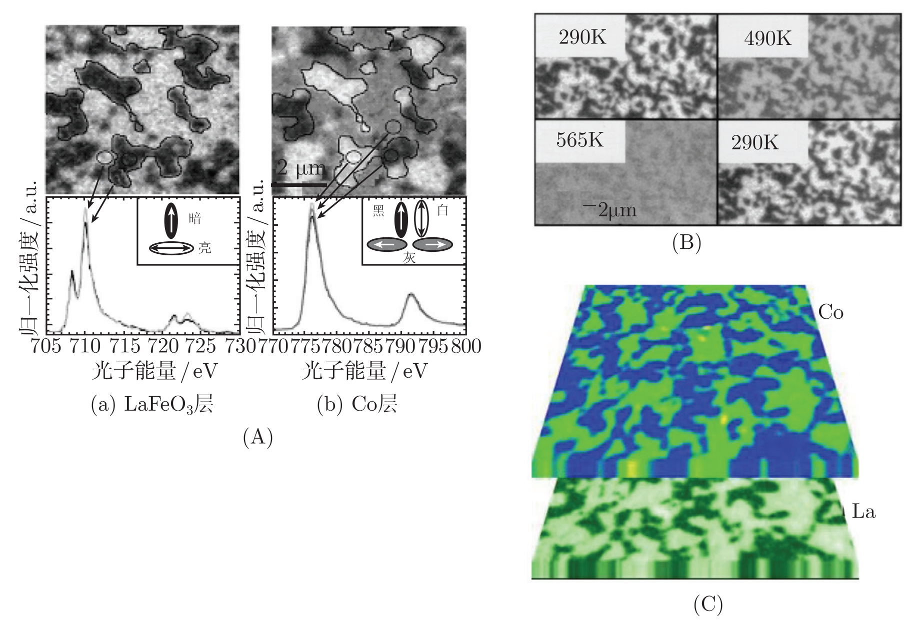


图 11.61　(A) 铁磁/反铁磁 1.2nm Co/$LaFeO_3$/$SrTiO_3$(001) 体系的 PEEM 图像和局域吸收谱. (a) Fe-L 边 XMLD 图像, 衬度来自 $LaFeO_3$ 中的反铁磁畴; (b) Co-L 边 XMCD 图像, 衬度来自 Co 薄膜中的铁磁畴. 实验中反铁磁轴平行于平面, 铁磁自旋方向垂直于平面和反铁磁轴 (如图中所示). 下方的谱图是所指区域的吸收谱, 阐明 PEEM2 图像中强度的起源. (B) 利用 PEEM2 在 X 射线磁性线二色模式下接近磁有序温度时采集到的铁磁性 Co 薄膜与反铁磁性 $LaFeO_3$ 衬底薄膜的反铁磁畴. (C) 用 PEEM2 在 X 射线磁圆二色和线二色模式下观察到的交换耦合

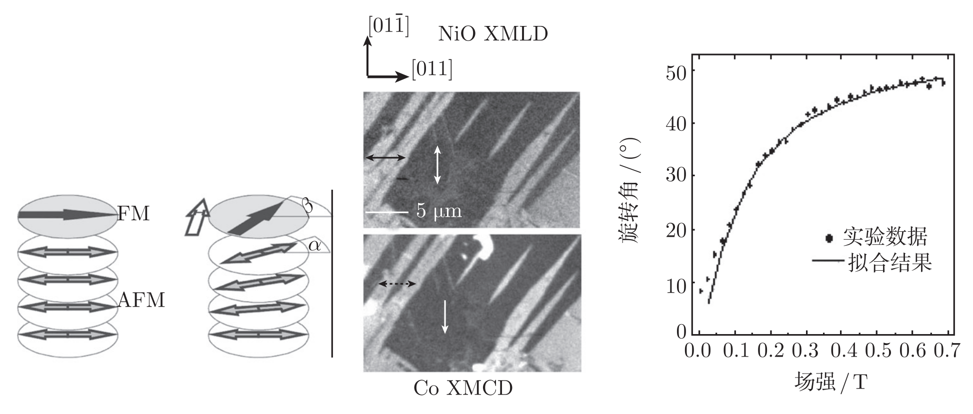


图 11.62　(a) 磁化旋转结构示意图. 加到铁磁/反铁磁双层结构上的磁场 (紫色)使铁磁体 (蓝色) 的磁化旋转并在反铁磁体 (绿色)中造成畴壁, 即交换弹簧. (b) 显示 NiO 与 Co 之间磁耦合的 PEEM 图像. 箭头指示 NiO 的 AFM 轴和 Co 的磁化方向. 右图是反铁磁体表面磁化旋转角与所加磁场的关系曲线

这方面的部分难题. 他们证明与铁磁体接触的反铁磁体形成一个交换弹簧系统. 这种交换弹簧将软磁材料的机动性与硬磁材料的永久性结合在一起[205], 如图 11.62 所示.

Finazzi 等也报道了反铁磁薄膜与铁磁衬底之间界面耦合转换的实验证据[206], 这种转换是在生长在 Fe(001) 上的 NiO 外延薄膜厚度增长过程中观察到的, 其实验原理及 PEEM 结果如图 11.63(A) 和 11.63(B) 所示, 结果显示外延生长在单晶 Fe(001) 薄膜上的 NiO 薄膜在约 1.8 nm 厚度时界面耦合呈现从平行向垂直的变化.

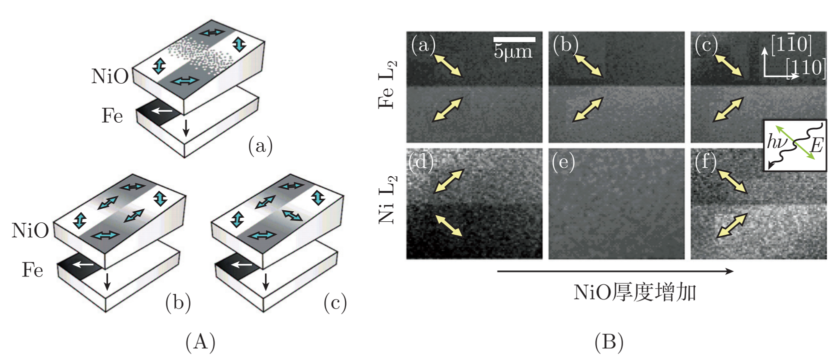


图 11.63 (A) 楔形样品中自旋取向的图示, 每个图从左到右 NiO 厚度依次增大. 阴影是 PEEM 图像中磁衬度的提示. (a) 畴成核; (b) 剪切形旋转; (c) 刚性旋转. (B) 以 XMLD 反对称性在 NiO/Fe(001) 楔形薄膜上的 Fe 和 Ni 的L_2 吸收边得到的 PEEM 图像, 显示了 NiO 反铁磁轴随 NiO 在 Fe(001) 衬底上的厚度变化产生的 90°旋转. 图中标记的晶向指的是 Fe 衬底. 从左至右三个图像的 NiO 平均厚度分别为 1.2nm、1.8nm 和 2.4nm, 每个图像中 NiO 厚度精度约为埃

线偏振 X 射线激发的光电发射电子显微镜显示, NiO 薄膜在室温下为反铁磁性并有平面内单轴磁各向异性. 各向异性轴在 NiO 厚度小于约 1.5nm 时垂直于 Fe 衬底磁化方向, 但覆盖度大于 2.5nm 时迅速变为平行于 Fe 的磁化方向. 反铁磁体这种在平行与垂直磁性态之间的不稳定性有可能是造成有关铁磁体与反铁磁体界面耦合本质问题经常出现矛盾现象的原因. 这种不稳定性可能是铁磁体表面上的台阶和缺陷使反铁磁体受挫, 导致产生类似旋涡的反铁磁结构, 这种结构在某一临界厚度下破坏了单轴各向异性. 对于足够厚的反铁磁薄膜, 希望这些旋涡结合在一起, 从而使在反铁磁薄膜表面最上几层的自旋能够逐渐沿着各向异性轴重新准直. 然而这个新的各向异性轴不需要一定平行于铁磁方向.

4. 耦合的磁性三明治中的条纹畴

几个原子层厚度的磁性超薄膜占据着理论和应用交叉领域的 “甜点”. 作为具有潜在有利地位的高密数据磁存储介质, 这种超薄膜同样具有基础研究的重要性,

因为它们维度低, 能够用来研究模型化的二维体系的磁行为. 磁畴是由磁交换相互作用、磁晶体各向异性及磁偶极相互作用间的竞争形成的, 在几个超薄磁层组成的纳米结构中, 这种竞争可以被剪裁以探索许多有趣的现象, 包括伸长的 (条纹状的) 磁畴的形成. Wu 等利用 ALS 的 PEEM2 观察到由 Co、Cu、Fe、Ni 形成的磁性三明治中的条纹形磁畴, 揭示了条纹畴的宽度对薄膜厚度、磁各向异性、层间耦合和外磁场等变量的普适依赖关系[207]. 图 11.64 所示的实验结果表明, Co 和 Fe 薄膜的层间耦合作用充当了面内的磁场对自旋再取向转变 (SRT) 点处 Fe/Ni 薄膜的磁条纹起到了准直作用. 条纹畴宽度随层间耦合增强而减小的行为与随垂直磁各向异性降低而减小的行为相似.

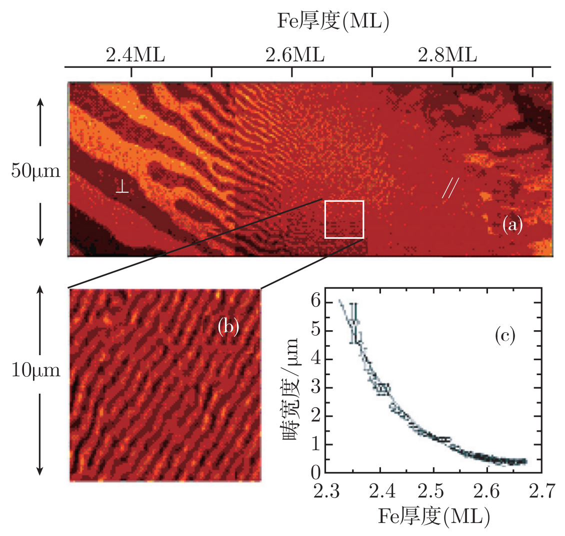


图 11.64 Fe/Ni(5 ML)/Cu(001) 磁畴的 PEEM 图像, 条纹畴的宽度随着铁薄膜厚度向约 2.7ML 的自旋再取向转变 (SRT) 点的增加而变窄 (a); 图 (a) 中一区域磁条纹的放大图像 (b); 条纹畴的宽度与 Fe 薄膜厚度的关系曲线, 实线为理论拟合结果 (c)

以上只是对同步辐射光电发射电子显微镜及其应用的简单和片面的介绍, 更详细的内容请参考相关的综述文章[208,209].

11.4 在半导体表面和界面研究中的应用

11.4.1 引言

表面科学是一门迅速发展的学科, 它与传统学科和研究领域有着密切的关系, 如表面科学与物理学结合, 发展为表面物理; 与化学的结合则为表面化学. 表面科

学研究的对象是几个、十几个或几十个原子层甚至纳米厚的表面层及固体表面原子或分子吸附层. 通常它包括固体与固体或固体与液体的界面. 由于表面或界面的化学组成和原子排列与体内不同, 固体内部的三维周期势在表面或界面不连续, 故表面或界面原子的电子状态亦与体内有差异. 由此造成表面或界面具有与体内不同的力学、电学、光学、磁学和化学性质. 人们正是运用表面和界面这些特殊的物理和化学性质开拓新型材料的基础研究和新型器件的开发, 发展了许多新兴基础或高科技研究领域.

表面科学研究的内容非常广泛, 但其核心问题是表面和界面原子的化学组成、原子结构和电子状态等. 通过对表面和界面微观几何结构和电子态的研究, 不仅能揭示其特殊宏观物理和化学性质的微观机理, 更重要的是可以由此来指导以表面和界面为基础的器件的设计. 这对于推动新兴学科和高新技术 (如光电子学、磁电子学、纳米电子学或介观物理学) 的发展将会产生极大的影响. 表面科学的研究方法很多, 这些方法的特点是利用微观粒子束 (如电子束、离子束、光子束、中性粒子束等) 作为探测粒子或探针, 入射到固体表面. 在探测粒子的作用下, 从固体表面会产生二次粒子 (即由固体表面发射或散射的粒子). 通过检测二次粒子的强度、能量、发射方向、自旋、偏振及荷质比等特征, 分析入射粒子与表面的相互作用, 从而获得表面的信息. 在表面和界面电子态的研究中, 应用最广的为光电子能谱技术. 由于同步辐射可提供从红外至硬 X 射线的连续光, 与常规光源比较, 它具有波长范围宽、强度高、波长连续可调、方向性好、具有偏振特性和脉冲时间结构等优点. 将同步辐射作为光电子能谱的激发源运用于表面研究可大大提高探测的表面灵敏度. 随着同步辐射光源的不断发展和改善, 同步辐射光电子能谱技术(SRPES) 在表面科学中得到了越来越广泛的应用.

半导体表面和界面的研究一直是表面科学研究的重要内容. 对于清洁表面, 由于原子三维周期排列在垂直方向中断, 从而产生表面原子的弛豫和重构并形成与体内不同的原子排列和结构. 而在金属与半导体或半导体与半导体界面, 由于界面原子的扩散、凝聚、偏析或界面化学反应, 会形成一定厚度的界面层. 由于表面和界面原子与体内原子处于不同的化学环境, 在电子能态上具有不同的特性, 如在清洁表面上存在表面态. 金属与半导体界面会形成肖特基势垒. 而半导体与半导体界面 (半导体异质结) 由于能带的不连续会产生价带或导带的能带偏移. 自从 20 世纪 70 年代诞生了 SRPES 技术以来, 半导体表面和界面的研究一直是同步辐射应用研究的重要领域. 本节将以在中国科学技术大学国家同步辐射实验室开展的研究工作为例, 说明如何利用 SRPES 研究半导体表面和界面.

11.4.2 SiC 表面的重构和氧化

SiC 是自 Si 和 GaAs 之后发展起来的第三代宽禁带半导体材料, 它具有宽带隙、高临界击穿电场、高热导率、高载流子饱和漂移速度等特点, 在制备高温、高

频、大功率及抗辐射的光电子和微电子器件等方面具有巨大的应用潜力, 是制作下一代金属氧化物半导体场效应管 (MOS-FET) 的重要材料[210,211]. SiC 材料具有同质多型特征, 现在已发现两百多种, 其中最常见的晶型有立方 3C-SiC、六方 4H-SiC 和 6H-SiC. SiC 的表面重构非常多, 以 6H-SiC 为例, 由于表面的处理方法不同, 其两个极性面, 即 Si 端面的 (0001) 面和 C 端面的 $(000\bar{1})$ 面可以出现多种重构[212]. 对不同的表面重构, 由于表面的原子构型不同, 其初始的表面氧化行为也不一样. 为了解释这些不同表面重构下的氧化行为, 提出了各种氧化模型. 下面以 6H-SiC(0001)$-(2\times2)_{\mathrm{C}}$ 表面重构及其氧化的研究为例, 说明如何利用 SRPES 研究 SiC 表面的再构和氧化[213].

SiC 样品抛光面为 Si 面, 即 SiC(0001) 面. 为了得到干净的表面, 首先用化学方法对样品进行处理. 放入真空室后, 对样品进行了循环的氩刻和高温退火处理, 直到最后 XPS 信号中没有氧信号的存在. 此时得到了清晰的 (2×2)LEED 斑点, 如图 11.65 所示. 它与报道的 C 面的 6H-SiC$(000\bar{1})-(2\times2)_{\mathrm{C}}$ 的 LEED 斑点比较一致[214], 这表明该表面处理方法使得 Si 面的 6H-SiC(0001) 成为 C 面的 6H-SiC$(000\bar{1})-(2\times2)_{\mathrm{C}}$ 重构.

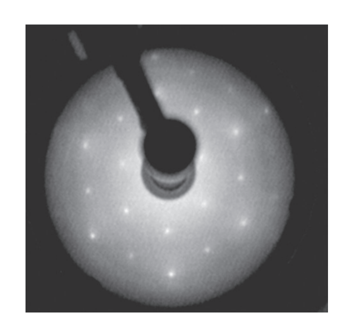


图 11.65 6H-SiC$(000\bar{1})-(2\times2)_{\mathrm{C}}$ 的 LEED 斑点

利用 150eV 的同步辐射光激发的清洁样品的 Si2p 谱, 如图 11.66 所示. 通过对实验数据的拟合, 得到的三个拟合峰, 除了体态峰, 还有两个对应于表面贡献的谱峰, 标为 S1 和 S2 峰, 位置分别位于 100.82eV 和 100.03eV. 下面从再构表面原子结构模型来说明表面峰的起源.

为了弄清表面重构的原子构型, 人们利用 STM 和 LEED 做了很多研究. 现在对于一些常见的重构, 已经能够给出一些表面重构的原子构型. 例如, 3×3 的重构表面的原子构型为: 在 Si-C 双原子层上支撑着一个 Si 原子的三聚体, 在此之上又有一个 Si 的增原子 (ad-atom)[215]. 而 6H-SiC(0001)$-\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 和 6H-SiC$(000\bar{1})-(2\times2)_{\mathrm{C}}$ 重构的原子构型比较类似, 前者的最顶层的 Si 增原子处于 Si-C 双原子层上的 T_4 位, 而后者的 Si 增原子处于 Si-C 双原子层上的 H_3 位[216,217]. 图 11.67 为 6H-SiC$(000\bar{1})-(2\times2)_{\mathrm{C}}$ 的表面原子构型. 可以看出, 在 2×2 的表面单元中, 一个 Si 增原子处于 Si-C 双原子层之上的 H_3 位. 而 S1 和 S2 这两个表面峰的贡献应该分别来自顶层的 Si-C 双原子层和最顶层的 Si 增原子. 在随后的氧化过程中, 清洁的 6H-SiC$(000\bar{1})-(2\times2)_{\mathrm{C}}$ 表面分别在压强为 1.2×10^{-8}Torr, 1.6×10^{-7}Torr 和 1.4×10^{-6}Torr 的氧气流中氧化 5min. 图 11.68(a) 为室温下在 1.2×10^{-8}Torr 的氧气氛中氧化 5min 后的 Si2p 谱图. 此时氧气的暴露量为 3.6L($1\mathrm{L}=1\times10^{-6}$Torr·s). 通

过谱峰拟合可以得到七个部分, 包括两个表面部分 (S1 和 S2), 体态部分 (101.5eV) 以及四个 Si 的氧化态. 四个氧化态的能量分别位于 102.08eV、102.92eV、103.4eV 和 104.12eV. 除了 Si^{+4} 的拟合峰外, 其他的拟合峰为高斯线性的具有自旋轨道分裂特征的谱峰, 其半高宽取为 0.7eV, 而 Si^{+4} 的拟合峰用一个谱峰替代.

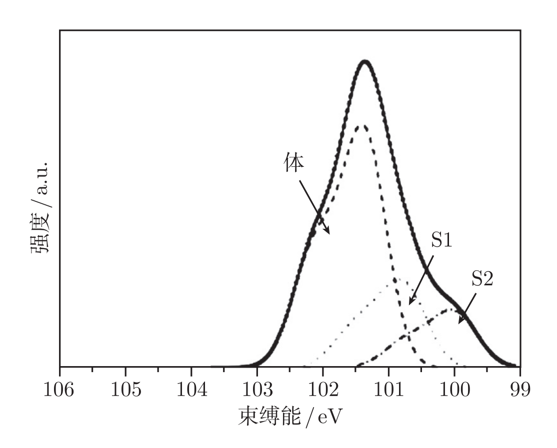


图 11.66　清洁的 6H-SiC$(000\bar{1}) - (2 \times 2)_C$ 表面的 Si2p 峰, 激发的光子能量为 150eV

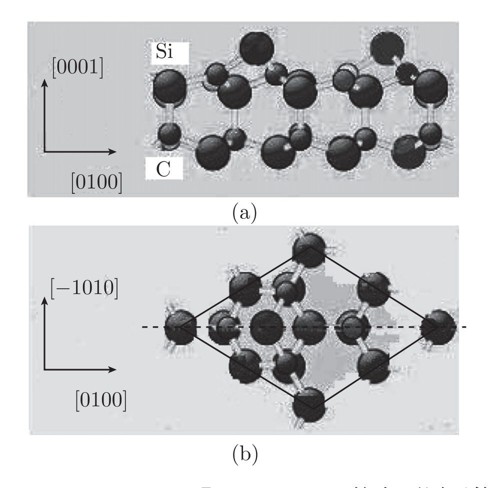


图 11.67　6H-SiC$(000\bar{1}) - (2 \times 2)_C$ 的表面原子构型

(a) 侧视图; (b) 俯视图

利用上述的分谱拟合得到的结果和实验谱峰非常吻合. 由图 11.68 可以看到, 来自表面原子层的贡献的峰 S1 和 S2 仍然存在. 但相对于清洁表面, 其强度有所降低. 该实验结果和 Amy 等[218] 研究 6H-SiC(0001)-3×3 表面氧化的结果类似. 他们发现氧原子率先和底层的 Si 原子而不是最表面的 Si 原子反应, 因此在初始反应阶

段, 表面原子对应的峰 S1 和 S2 不会消失. 图 11.68(b) 为在 1.6×10^{-7} Torr 的氧压下氧化 5min 后的 Si2p 谱图. 此时氧气吸附量为 48L. 可以看到 Si^{+4} 氧化态对应的拟合峰迅速变强, 这表明经过这个阶段的氧化后表面形成了大块 SiO_2 的表面区域. 值得注意的是表面态峰 S1 和 S2 仍然存在, 但 S1 和 S2 强度降低很多 (尤其是 S2 峰), 这表明表面的 Si 原子已经有部分氧化了. 图 11.68(c) 为在室温下进一步氧化后的 Si2p 谱峰 (氧气吸附量为 420L). 此时的谱峰与图 11.68(b) 差别很小, 表明在室温下经过第二次的氧化后表面已经基本达到饱和, 不可能再进一步地氧化. 由此可见, 氧暴露量的临界值应该小于 48L, 但是具体的数值需要更精确的实验来确定. 图 11.68(d) 为样品在 800°C 的温度下在 1.5×10^{-6}Torr 的氧压下热氧化 20min 后的 Si2p 的同步辐射光电子谱. 此时的曝氧量为 1800L. 根据拟合结果, 可以看到表面态峰 S1 和 S2 几乎完全消失 (仅剩 S1 的一个小峰), 表明在高温和大的曝氧量下, 顶层的 Si 增原子几乎完全被氧化, 各个氧化态峰强度显著增强. 由此说明, 在高温和高曝氧量的条件下,SiC 的表面氧化比常温下的氧化更为剧烈.

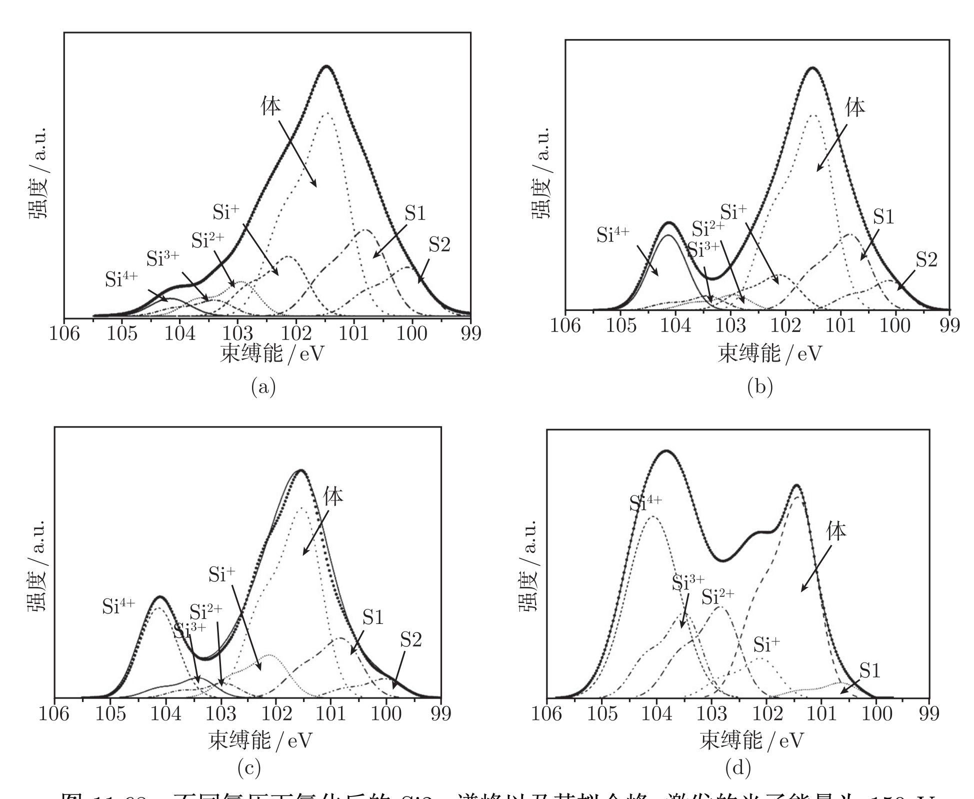


图 11.68　不同氧压下氧化后的 Si2p 谱峰以及其拟合峰, 激发的光子能量为 150eV

(a) 1.2×10^{-8} Torr 氧化 5min; (b) 1.6×10^{-7} Torr 氧化 5min; (c) 1.4×10^{-6}Torr 氧化 5min; (d) 在 1.5×10^{-6} 的氧压下在 800°C 氧化 20min

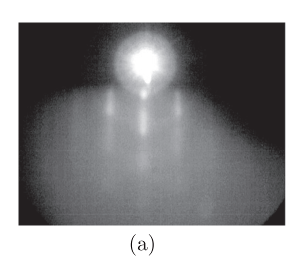
11.4.3　Au/GaN(0001) 界面

自从 1874 年 Braun 首次发现金属半导体的整流效应以来, 金属半导体界面研究已经经历了一百多年的历史. 在这期间, 这个领域的研究得到大大扩展和深入. 随着半导体功能器件的广泛应用, 人们意识到器件的性能在很大程度上受到金属半导体接触的影响. 为了提高半导体器件的性能, 人们不断地对金属半导体接触进行研究、改善和提高. 但是金属半导体之间的界面区域很复杂, 层间存在杂质、缺陷、互混、界面反应等. 由于这种复杂性, 又限于探测手段的局限, 所以对肖特基–莫特 (Schottky-Mott) 势垒的机制问题, 至今仍然没有比较统一的答案[219].

SRPES 是研究金属半导体界面的有力手段. 人们能够应用这种技术在超高真空环境下对金属半导体界面进行原位研究, 给出不同金属覆盖度下体系的价带和芯能级变化, 揭示金属在半导体表面的生长模式, 直接测量 M/S 结的肖特基势垒高度(SBH) 以及能带排列 (band alignment), 观测界面的化学反应.

GaN 作为典型的第三代宽禁带半导体, 由于其独特的光学和电学性质, 在短波、高功率和高频光电器件方面有着重要的应用, 并一直受到人们的广泛关注[220]. 欧姆接触是器件制造很重要的工艺条件. 目前人们已经能够在工艺上实现 GaN 良好的欧姆接触, 但是这种 M/S 界面初始形成阶段的金属沉积模式, 肖特基势垒以及界面的电子结构仍然不十分清楚. 下面以 Au/GaN(0001) 界面研究为例, 说明如何利用 SRPES 研究金属半导体界面[221].

GaN 样品是利用 MBE 方法外延生长, 以白宝石为衬底, 在 200nm 厚的 AlN 缓冲层上生长大约 700nm 厚的 GaN. 对样品进行氩离子溅射和退火循环处理后, 进行 XPS 扫描, 未发现表面的 C 和 O 峰. 图 11.69(a) 是 GaN 清洁处理后反射式高能电子衍射 (RHEED) 图, 可以看到清晰的六方点阵的衍射条纹. 利用束源炉将高纯金沉积到 GaN 表面, 蒸发速率为 0.1mm/100s. 生长过程中保持衬底温度为 500°C. 对每个蒸发厚度进行同步辐射光电子能谱实验. 用 150eV 光子能量激发 Ga3d 和 Au4f 芯能级, 用 24eV 光子能量激发价带, 用 XPS(Mg Kα, 1253.6eV) 来研究不同阶段的 N1s 峰.


(a)

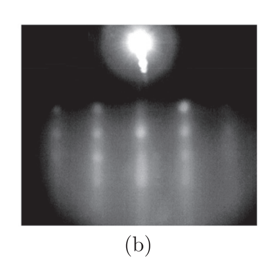

(b)

图 11.69　GaN 和沉积 Au 后的 GaN 的 RHEED 图

(a) 清洁表面; (b) 沉积 12Å的金膜后的表面

在金膜沉积的初始阶段, RHEED 斑点很模糊, 表明表面处于一种无序状态. 但在表面沉积了12Å的金膜后, 从图 11.69(b) 可以看出, 立方点阵和六方格点同时出现. 很显然, 立方格点对应于衬底表面沉积的金原子岛.

图 11.70 为利用同步辐射光电子能谱测得的沉积不同厚度金膜的 Ga3d 峰. 所有的谱峰都进行了归一化处理. 从图中可以看到, 衬底 Ga3d 的信号强度随着表面沉积金膜厚度增加而逐渐衰减. 由于衬底的光电子能谱信号的强弱与衬底表面金膜的生长模式有关, 因此可以根据衬底光电子能谱的信号变化来确定在 GaN(0001) 表面的金膜生长模式.

一般说来, 薄膜生长有三种模式, 即二维层状生长 (FM), 三维岛状生长 (VW) 和先层状后岛状生长 (SK)[222]. 这三种不同的生长模式对应的光电子能谱的信号衰减公式[223,224] 如下:

二维

$$I_s/I_o = \exp(-t/\lambda) \tag{11.26}$$

三维

$$I_s/I_o = (1-\theta) + \theta\exp(-t/\lambda) \tag{11.27}$$

先二维后三维

$$I_s/I_o = (1-\theta)\exp(-q/t) + \theta\exp(-t/\lambda) \tag{11.28}$$

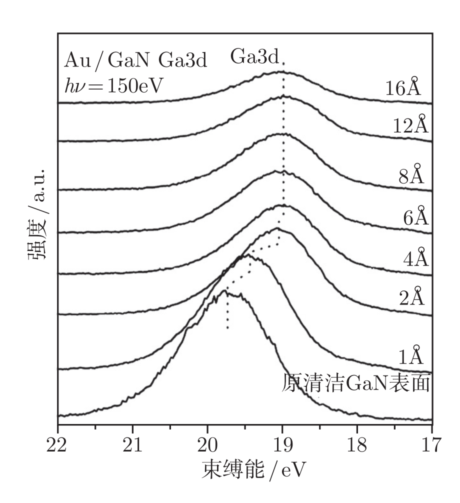


图 11.70　不同厚度金膜的 Au/GaN 体系 Ga3d 的同步辐射光电子谱

式中, I_o 和 I_s 分别为清洁样品和沉积金膜后的 Ga3d 信号的积分强度; t 为膜厚; λ 为电子衰减长度; θ 表示在三维岛状生长之前的表面覆盖度; q 表示形成岛状生长之前的二维生长的膜厚. 电子衰减长度 λ(即所谓的平均自由程 MFP) 可用如下公

式[225,226] 计算:

$$\lambda(\text{nm}) = 0.41[A(\text{g/mol})10^{24}E_{\text{kin}}(\text{eV})/N_{\text{A}}\rho(\text{kg/m}^3)] \tag{11.29}$$

同步辐射光子能量为 150eV 时, 激发的 Ga3d 芯能级的电子动能为 123.1eV, 由式 (11.29) 可以计算出具有这个动能的光电子在 Au 膜中的平均自由程为 5.92Å. 根据上述的信号衰减公式, 可以得到不同生长模式的理论模拟和实验所得到的 I_s/I_o 随沉积金膜厚度的变化曲线, 见图 11.71. 从曲线可以看出, 金膜厚度在 0.4nm 前 I_s/I_o 下降特别快, 不符合任何一种理论曲线, 0.8nm 之后的实验拟合曲线与理论的 3D 生长曲线比较符合. Ga3d 信号在初始阶段的快速衰减可能起源于表面的化学反应, 形成了 Au-Ga 合金, 而在理论模拟中, 电子衰减长度参数计算实际上是纯金的参数而不是界面层的合金材料的参数, 其结果就直接导致实验曲线和理论计算之间的偏差. 这种初始阶段的界面反应也表现在金膜沉积早期 RHEED 图像变模糊. 当更多的金膜沉积后, 界面反应被抑制, 纯金膜开始在样品最上面以三维岛状模式生长, 与图 11.69(b) 的 RHEED 图像出现立方点阵相吻合.

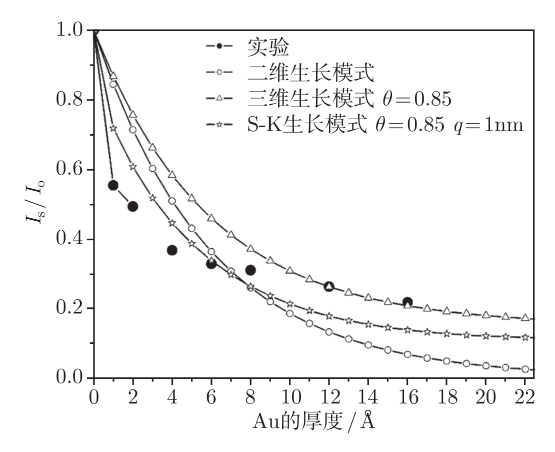


图 11.71 Ga3d 芯能级在沉积 Au 膜前后的积分强度比值 (I_s/I_o) 的理论计算和实验拟合曲线

由图 11.70 还可以看出, Ga3d 峰向低结合能方向偏移了 0.8eV. 从 N1s 的 XPS 谱图中也看到几乎相同的峰偏移. 同时, Ga3d 和 N1s 谱峰的曲线高斯拟合没有发现明显的化学态. 因此可以认定这种谱峰偏移应该就是由界面能带弯曲引起的.

图 11.72(a) 为 Au4f 芯能级的同步辐射光电子能谱. 从图中可以看出, 在低覆盖度时谱峰很宽, 随着膜厚增加, 谱峰变锐变强. 谱峰的整体向低能方向偏移了 0.4eV. 在薄膜厚度达到 6Å后谱峰位置基本稳定. 图 11.72(b) 和 (c) 为薄膜厚度 4Å和 6Å时的 Au4f 谱峰. 在 4Å时 Au4f$_{7/2}$ 峰能够利用高斯方法分解成两部分, 分别标为 α 和 β. 这两个谱峰能量位置比金属态 Au 的结合能 (Au4f$_{7/2}$)84.0eV 位置

分别高 0.8eV 和 03eV. 认为这两个部分来源于界面形成的 Au-Ga 合金. 在金膜厚度为 6Å后, Au4f 谱峰能够分解为三个部分, 分别标为 α、β 和 γ. 其中 γ 来源于金属态 Au. 随着金膜厚度进一步增加, 合金成分 α 和 β 所对应的谱峰变弱, 而金属态 γ 谱峰逐渐增强, 表明样品表面的金属性渐渐增强. 从 Ga3d 谱峰的曲线拟合看不到明显的化学反应而形成新的化合态, 对 Au4f 的谱峰拟合很明显地看到来自合金的贡献. 这是因为 GaN 中的 Ga 原子与 Au 反应后形成合金后的 Ga3d 谱峰偏移比金原子的 Au4f 峰的偏移要小的多. Jayne 等[227] 仔细研究了 Au/GaN 体系中的 Ga-Au 合金, 他们发现界面反应前后 Ga3d 结合能总体偏移不到 0.3eV, 而 $Au4f_{7/2}$ 的谱峰能量偏移达到 1.5eV. 这就是为什么在两个谱峰拟合过程中界面的化学反应在 Au4f 上表现得比 Ga3d 要明显得多.

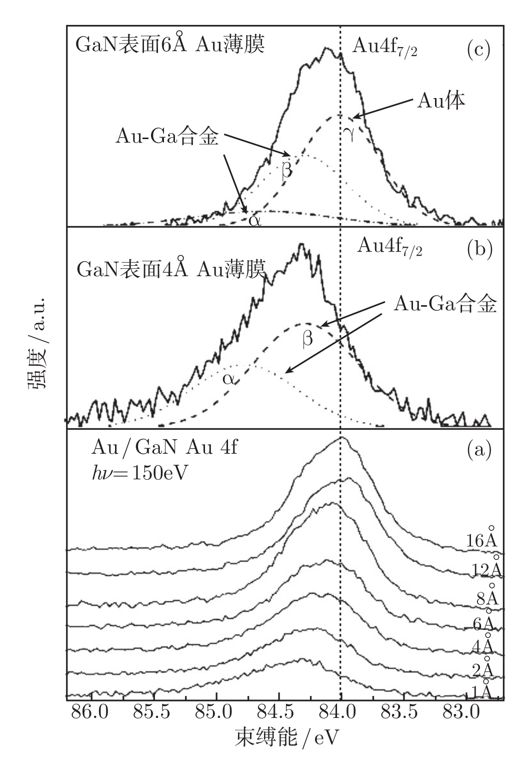


图 11.72 沉积不同厚度 Au 膜 Au/GaN 体系 Au4f 的 SRPES 谱 (a) 膜厚为 4Å时的 Au $4f_{7/2}$ 芯能级拟合谱 (b) 及膜厚为 6Å时的 $Au4f_{7/2}$ 芯能级拟合谱 (c)

图 11.73 为 Au/GaN(0001) 体系沉积不同厚度 Au 膜的价带谱. 从图中可以看到, 位于 4.43eV 处的峰 B 为初始的 GaN 清洁样品的价带峰. 当金膜沉积之后, 在 2.4eV 和 5.7eV 处分别出现两个峰 A 和 C, 对应于金膜的价带峰. 从价带谱中可以看到, 谱峰 C 在整个过程中基本没有移动. 而对于 A 峰和 B 峰, 在金膜厚度小于

6Å时, A 峰偏移 0.2eV 而 B 峰的偏移量达到 0.63eV. 然而进一步的金膜沉积对谱峰位移影响可以忽略. 图 11.74 为利用线性缀加平面波 (LAPW) 方法[228] 计算得到的 Au/GaN 体系的价带态密度 (DOS) 和分态密度. 计算的 DOS 曲线形状与价带谱在一定程度上符合得很好.

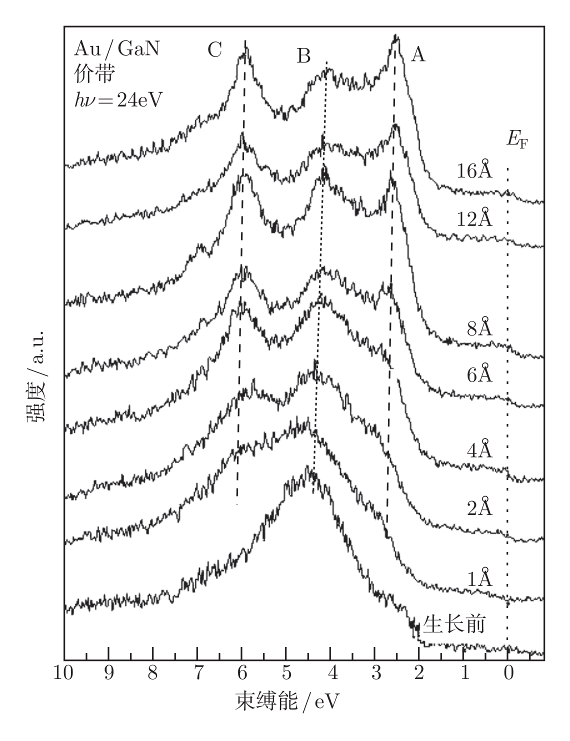


图 11.73　沉积不同厚度 Au 膜的 Au/GaN 体系的价带谱

图 11.73 和图 11.74 中的峰 A、B 和 C 相互对应. 对比这两个图可以看出, 清洁的 GaN 价带贡献来自于 Ga4p 和 N2p 态. 金膜的价带主要由 Au5d 电子态组成. McGilp 和 McLean[229] 从反应热力学的角度证明了 Au/GaAs 界面反应形成 Ga-Au 合金会使得界面熵增加, 系统总能减小. 因此, 对于 Au/GaN 体系也应该与其类似, 在 Au/GaN 界面形成了 Ga-Au 合金. 沉积 Au 膜后 B 峰的位移比 A 峰和 C 峰大得多, 这是因为 Ga4p 和 Au5d 电子态密度在 B 峰的能量位置有更大的叠加, 因而化学反应更能在 B 峰的偏移上得到体现. 从图 11.71 可以看出, Ga3d 强度衰减的实验点在金膜厚度小于 4Å时快速的下降, 不符合任何一种生长模式, 这也是界面反应的一个证据. 另外, 价带和 Au4f 芯能级的偏移主要集中在金膜沉积初期, 即金膜厚度小于 6Å的阶段, 从中可以得出, 界面化学反应层的厚度为 4~6Å. 沉积更多的金膜时, 峰 A、B、C 和芯能级都不再移动, 同时费米能级处的态密度

增强, 费米边变得越来越清晰, 表明随着金膜的进一步的沉积, 界面出现金属化的特征.

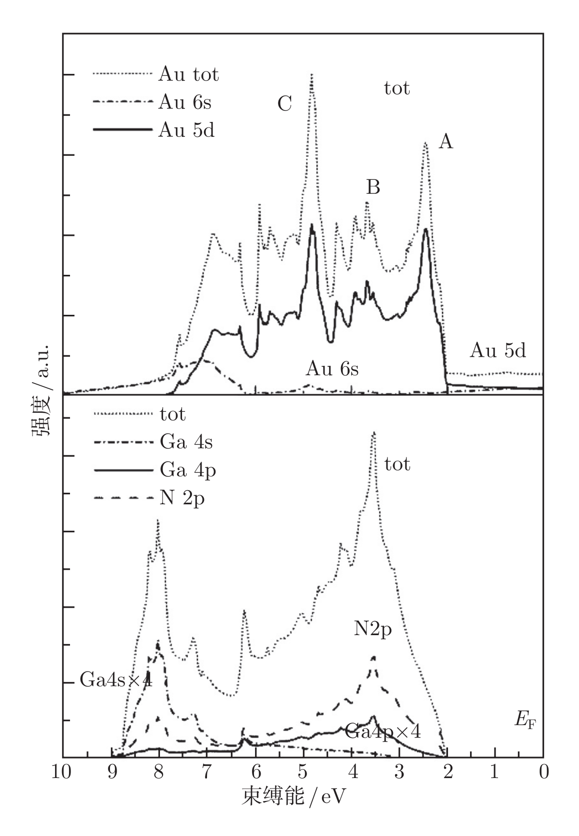


图 11.74 利用 LAPW 方法计算的 GaN 和 Au 的价带态密度和分态密度

根据以上结果, 可以得到 Au/GaN 形成的肖特基势垒的高度. 图 11.75 是 GaN 样品在蒸金前后的能带结构示意图. 其中, $\phi_{\mathrm{b.e}}$ 为蒸金以后所形成的肖特基势垒的高度, 它为界面处导带顶至费米能级的差. 由图可以看到

$$\phi_{\mathrm{b.e}} = (E_{\mathrm{core-level}})_{E_{\mathrm{F}}} - (E_{\mathrm{core-level}} - E_{\mathrm{VBM}})_{\mathrm{clean}} \tag{11.30}$$

其中第一项为沉积金膜后 Ga3d 芯能级到金的费米边的距离, 第二项为沉积金膜前清洁的 GaN 衬底的 Ga3d 芯能级到价带顶到的距离. 实际上, 式 (11.30) 也可以写为

$$\phi_{\mathrm{b.e}} = |\Delta E_{\mathrm{3d}}| - |E_{\mathrm{VBM}} - E_F|_{\mathrm{clean}} \tag{11.31}$$

其中第一项为沉积金膜前后 Ga3d 峰位置的偏移, 第二项为沉积金膜前清洁的 GaN 衬底价带顶到费米边的距离. 由图 11.70 可以看出沉积金膜前后 Ga3d 峰的偏移量

大约为 0.7eV. 由图 11.75 可以看出, 清洁的 GaN 衬底价带顶到费米边的距离大约为 2.11eV. 因此, 在该实验中, Au/GaN 肖特基势垒的高度约为 1.41eV.

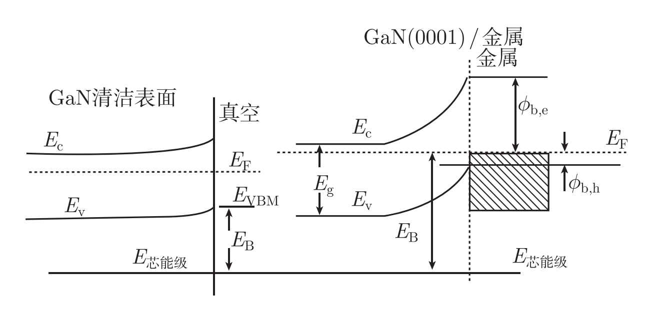


图 11.75　GaN 样品在蒸金前后的能带结构示意图

11.4.4　ZnO/SiC 异质界面的形成

宽禁带半导体由于其体单晶难于生长, 价格昂贵, 常常需要在异质衬底上外延制备单晶薄膜, 这样, 宽禁带半导体异质结的研究就显得格外重要. 同步辐射光电子能谱技术是研究半导体异质结的能带排列和电子结构的最直接的手段.

ZnO 是一种宽带隙化合物半导体. 它的激子结合能较高, 可产生室温下的近紫外激子发光, 其发射波长比 GaN 蓝光的波长更短, 因此, 可以进一步提高光通信的带宽和光记录的密度, 在光电子学领域有重要的应用价值. 此外, 由于 ZnO 具有高的热稳定性和化学稳定性, 使它成为潜在的理想的短波长光电子材料而引起人们极大的关注[230]. 同属宽带隙半导体的 SiC, 具有高热导率、高击穿强度、高饱和电子漂移速率及高键合强度等优点, 又与 GaN 和 ZnO 的晶格比较匹配, 因此, SiC 就成为生长 GaN 和 ZnO 薄膜的理想的衬底或缓冲层材料. 本节介绍利用 6H-SiC 单晶作为衬底, 采用金属 Zn 热氧化方法制备 ZnO 薄膜, 利用原位的同步辐射光电子能谱和 X 射线光电子能谱技术研究金属 Zn 在 SiC 表面的吸附, 其热氧化过程和机理以及 ZnO 和 SiC 的异质界面的形成和结构, 并计算了其能带偏移[231].

图 11.76 是在 SiC 表面吸附 Zn, 并热氧化形成 ZnO 的各个阶段得到的价带光电子能谱, 光子能量为 32eV. 其中图 11.76(a) 是化学处理后的 6H-SiC 的价带谱, 图 11.76(b) 是 0.5nm 的 Zn 沉积到 SiC 表面时的价带谱. 由图可以看到, 在束缚能为 10eV 附近出现一个较宽的 Zn 3d 峰. 当 Zn 的蒸发量增大达到 2.5nm 时, 如图 11.76(c) 所示, Zn 3d 峰的强度明显增强. 这时, 由于 Zn 3d 峰在价带谱中占有很大比例, 相比之下, 衬底 SiC 原来的价带峰强度则大大减弱. 图 11.76(d) 表示当沉积的 2.5nm 的 Zn 薄膜在 2.0×10^{-4}Pa 的氧气氛中 180°C 退火后的价带谱. 可以看到, Zn3d 峰变宽. 这是因为它包含金属 Zn 的 3d 成分和部分被氧化的 Zn 的 3d

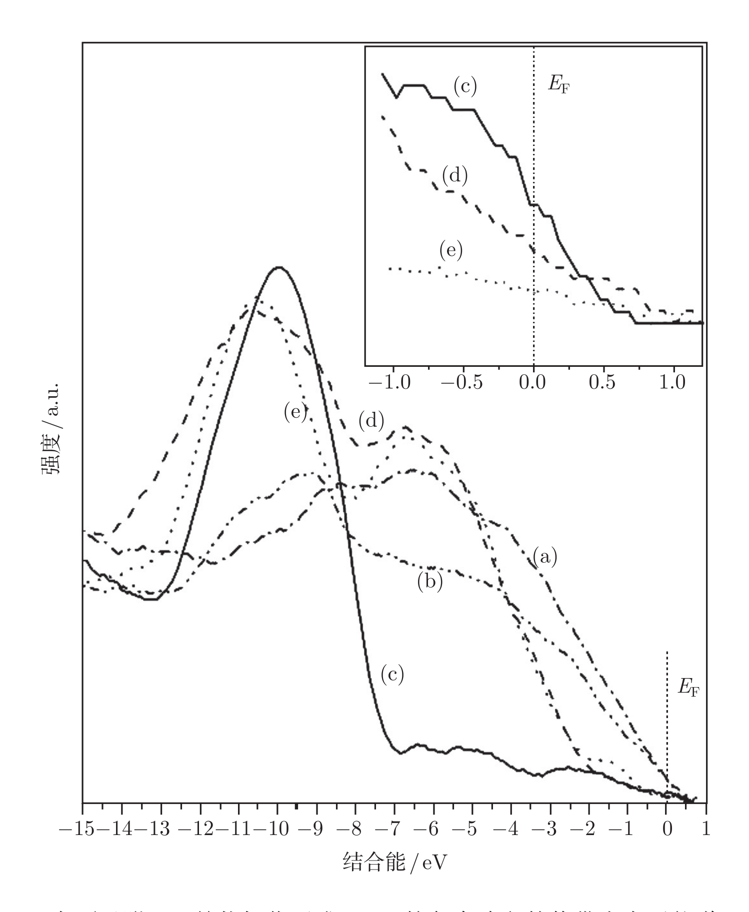


图 11.76　SiC 表面吸附 Zn 并热氧化形成 ZnO 的各个阶段的价带光电子能谱, $h\nu = 32\text{eV}$

(a) 化学处理后的 6H-SiC; (b) 0.5nm 的 Zn 沉积到 SiC 表面; (c) 2.5nm 的 Zn 沉积到 SiC 表面; (d) 在 2.0×10^{-4}Pa 的氧气氛中 180°C 温度退火 10min; (e) 在同样的氧气氛中 600°C 温度退火 10min

成分. 此外, 在束缚能为 6.6eV 处出现一个新峰, 它主要来源于 Zn 氧化后 O 2p 的贡献. 当在氧气氛中退火温度升高到 600°C 时, 如图 11.76(e) 所示, Zn 3d 峰的峰宽变小, 它主要包含被氧化的 Zn 的 3d 峰的成分. 与图 11.76(d) 比较, Zn 3d 和 O 2p 两个峰分开也比较明显. 实际上, 它与 ZnO 的角积分价带光电子谱的实验结果[232] 和理论计算结果[233] 都比较一致, 此时价带谱表现出比较明显的 ZnO 价带谱的特征. 图 11.76 的右上角是 Zn 热氧化过程中 3 个阶段的费米边的态密度图. 可以看出, 当 2.5nm 的 Zn 沉积在 SiC 表面时, 费米边有一个非常清楚的台阶, 即费米边有较高的态密度, 反映了样品具有金属特征. 但在氧气氛中 180°C 退火后, 费米边的台阶变平缓, 态密度减小. 由此说明, 金属 Zn 被部分氧化, 表面金属性减弱而非金属性增强. 当在氧气氛中退火温度升高到 600°C 后, 费米边的台阶几乎完

全消失, 态密度很小. 表明金属 Zn 已被完全氧化成 ZnO, 表面也由原来的金属性转变为非金属性.

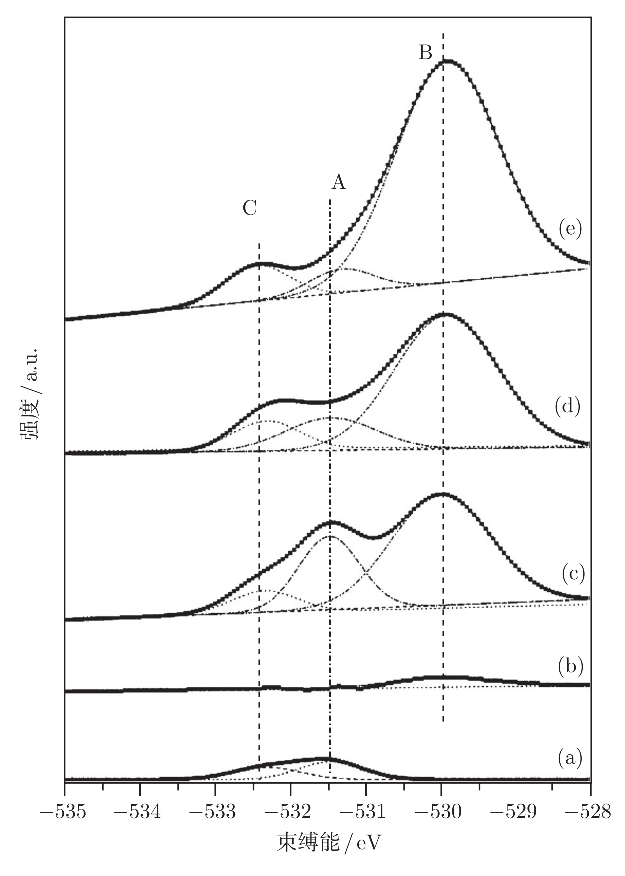


图 11.77　SiC 表面吸附 Zn 并热氧化形成 ZnO 的各个阶段的 O 1s 的 XPS (Mg K_α)

(a) 化学处理后的 6H-SiC; (b) 2.5nm 的 Zn 沉积到 SiC 表面; (c) 在 2.0×10^{-4}Pa 氧气氛中暴露 10min; (d) 在同样的氧气氛中 180°C 温度退火 10min; (e) 同样的氧气氛中 600°C 温度退火 10min

为了进一步了解吸附在 SiC 表面的金属 Zn 的氧化过程, 进行了金属 Zn 热氧化过程中各个阶段 O 1s 的 X 射线光电子能谱, 结果如图 11.77 所示. 位于 531.7eV 的峰 A 和位于 529.8eV 的峰 B 来自于吸附氧和 ZnO 中的氧的信号. 而峰 C 的能量位置在整个过程变化, 从开始的 532.45eV 向低能方向偏移到 532.2eV, 然后又向高能方向偏移到 532.4eV. 这个峰来自硅的氧化物中的氧的信号. 谱峰能量的偏移对应着不同阶段的硅原子的氧化程度. 图 11.77(a) 是经过化学处理后的 6H-SiC 衬底的谱图. 由图可以看出, 经过化学处理后的 6H-SiC 衬底, 存在两个氧的信号峰,

A 和 C, 它们分别来自衬底表面的吸附氧和表面残留的 Si 的氧化物. 图 11.77(b) 是在 SiC 衬底上沉积 2.5nm 金属 Zn 的谱图. 可以看出, 原有的峰 A 消失, 而在束缚能为 529.8eV 处出现了一个宽而弱的 O 1s 峰 B. 谱图中峰 A 的消失可能是沉积的金属 Zn 争夺了衬底表面残留的氧并与氧成健, 从而使衬底表面的氧消失. 新产生的峰 B 则是 Zn 与 O 成键并化合后的 O 1s 峰. 这一点也可以从后面对 Zn 3d 芯能级谱图的讨论中得到证实. 但由于衬底上残留的氧很少, 因此峰 B 非常弱. 图 11.77(c) 是 Zn 薄膜在 2.0×10^{-4}Pa 氧气氛中暴露 10min 后的谱图. 可以看到, 峰 B 的强度增加很快, 这说明在氧气氛中, Zn 有更多的机会与氧成键或化合. 此外, 还发现峰 A 也有明显的增强, 说明尚未与 Zn 化合的吸附氧同样也增多. 图 11.77(d) 是在氧气氛中 180°C 的温度退火后的谱图. 可以看到, 峰 B 继续增强而峰 A 减弱. 说明退火后, 会导致更多的 Zn 与氧化合形成 ZnO. 此外, 原来的吸附氧也会由于退火而与 Zn 化合导致峰 B 增强、峰 A 减弱. 另外在束缚能为 532.4eV 处的较弱峰 C 是 Si 的氧化峰. 说明在氧气氛中退火后, 不仅覆盖的金属 Zn 被氧化形成 ZnO, 而且衬底 SiC 也会再次被氧化而形成很弱的 Si 的氧化峰. 这一点在后面讨论 Si 2p 芯能级谱图时还会进一步得到确认. 图 11.77(e) 是在氧气氛中 600°C 的温度退火后的谱图. 可以看到, 峰 B 增长很快并占据主导地位, 而峰 A 几乎完全消失. 由此说明, 在氧气氛中较高的退火温度下, 金属 Zn 基本上与氧全部化合成 ZnO, 谱图中主要是 ZnO 的 O 1s 成分. 还可以发现, 处于高束缚能端的 C 峰在增强. 由此说明, 退火温度提高后, 衬底 SiC 会进一步被氧化.

图 11.78 是金属 Zn 热氧化过程中各个阶段的 Zn3d 芯能级谱, 光子能量为 32eV. 图中峰 A 和峰 B 分别为金属 Zn 和氧化物 Zn 的光电发射峰. 图 11.78(a) 是衬底表面 Zn 厚度为 0.5nm 的谱图. 可以看到, 其主要成份是金属 Zn3d, 但也可以看到明显的氧化物 Zn 的 3d 峰. 图 11.78(b) 为 Zn 厚度为 2.5nm 的谱图. 可以看到, 当沉积的 Zn 厚度增加时, 金属 Zn 3d 峰强度迅速增强, 而氧化物的 Zn 3d 峰却很弱. 这与图 11.77(b) 中观察到的与 Zn 成键的 O 1s 峰也很弱的结果是一致的. 图 11.78(c) 是在氧气氛中 180°C 的温度退火后的谱图. 可以看出, 金属 Zn 和氧化物 Zn 的 3d 峰同时存在, 由此说明, Zn 已部分被氧化. 这也可以从图 11.77(d) 中 O 1s 的谱图中得到证实. 图 11.78(d) 是在氧气氛中 600°C 的温度退火后的谱图. 图中只能看到氧化物的 Zn3d 峰, 而金属的 Zn3d 峰已完全消失, 说明 Zn 已全部被氧化形成 ZnO. 这与图 11.77(e) 观察的结果完全一致. 由图 11.78 不仅可以看到 Zn 3d 峰的位置的变化, 还可以看到峰的强度的变化. 当金属 Zn 的覆盖度由 0.5nm 增加到 2.5nm 后, Zn 3d 峰的强度迅速增加. 但在氧气氛中 180°C 退火后, 其强度却有明显的减弱. 这是因为 180°C 退火, 一方面, 金属 Zn 会部分氧化形成 Zn 的氧化物, 另一方面, 也有部分金属 Zn 会从 SiC 表面逸出. 但当温度升高到 600°C 时, 与 180°C 的退火温度比较, Zn 3d 峰的强度变化很小. 这是因为一方面表面覆盖的

ZnO 可以阻止金属 Zn 从表面逸出, 并使剩余的金属 Zn 全部氧化形成 ZnO; 另一方面, 高温下金属 Zn 的氧化更加剧烈, 使得剩余的金属 Zn 在从表面逸出之前就被氧化形成 ZnO. 这样从表面逸出的 Zn 原子可以忽略, 从而使总的 Zn 3d 强度保持不变.

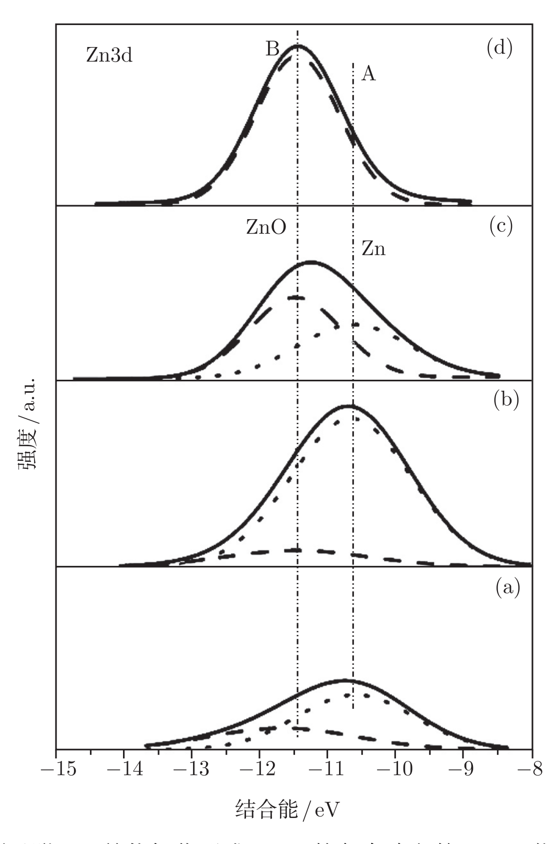


图 11.78　SiC 表面吸附 Zn 并热氧化形成 ZnO 的各个阶段的 Zn3d 芯能级谱, $h\nu = 32\text{eV}$

(a) 0.5nm 的 Zn 沉积到 SiC 表面; (b) 2.5nm 的 Zn 沉积到 SiC 表面; (c) 在 2.0×10^{-4}Pa 的氧气氛中 180°C 温度退火 10min; (d) 在同样的氧气氛中 600°C 温度退火 10min

为了研究 Zn 在热氧化过程中对衬底的影响, 进行了 Si2p 的同步辐射光电子能谱研究. 图 11.79 为金属 Zn 热氧化过程中各个阶段的 Si2p 的芯能级谱, 选择了对表面比较敏感的光子能量 150eV. 在谱图中, 分别标出了 SiC 及 SiO_x 中的 Si2p 峰的位置. 很显然, SiO_x 的 Si2p 束缚能比 SiC 的 Si2p 束缚能高[234]. 图 11.79(a) 是经过化学处理后的 6H-SiC 衬底的谱图. 可以看出, 尽管 SiC 的 Si2p 峰占主导, 但仍然可以清楚地看到较弱的 SiO_x 的 Si2p 峰. 由此说明, 在 SiC 衬底上残留有 Si 的氧化物. 这与图 11.77(a) 中观察的结果一致. 图 11.79(b) 是 Zn 厚度为 0.5nm

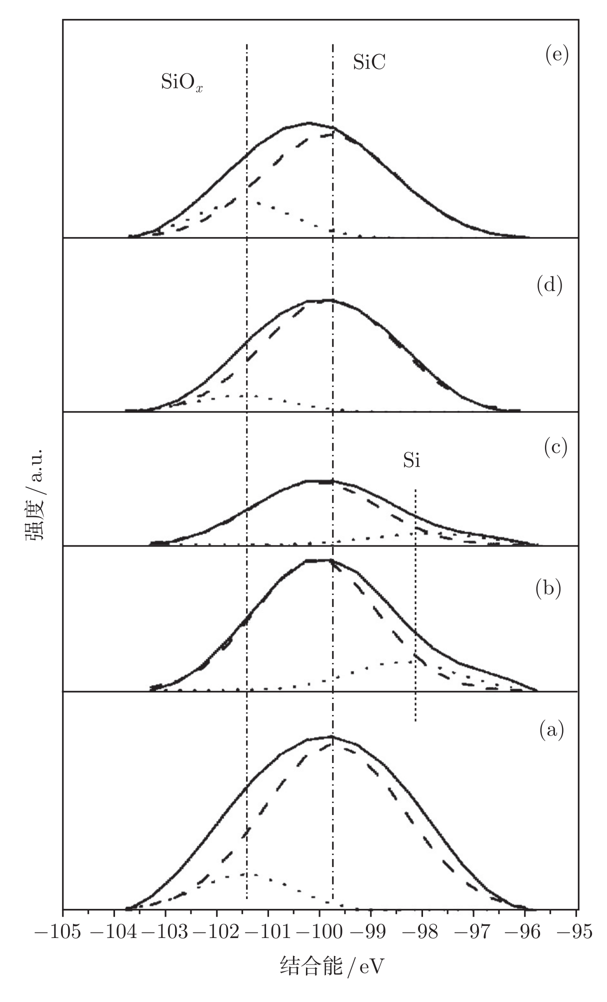


图 11.79 SiC 表面吸附 Zn 并热氧化形成 ZnO 的各个阶段的 Si2p 芯能级谱, $h\nu = 150\text{eV}$
(a) 化学处理后的 6H-SiC; (b) 0.5nm 的 Zn 沉积到 SiC 表面; (c) 2.5nm 的 Zn 沉积到 SiC 表面; (d) 在 2.0×10^{-4}Pa 的氧气氛中 180°C 温度退火 10min; (e) 在同样的氧气氛中 600°C 温度退火 10min

的谱图. 由图看到, SiO_x 的 Si2p 峰已经消失, 但在低束缚能端又出现单质 Si 的峰. 说明沉积的金属 Zn 争夺了 SiC 衬底表面残留的氧并置换出了单质 Si. 在前面讨论 O1s 峰的变化时也得到了相同的结论. 图 11.79(c) 是 Zn 厚度为 2.5nm 的谱图. 随着 Zn 覆盖度的增加, Si2p 的峰位几乎保持不变. 图 11.79(d) 是在氧气氛中 180°C 退火后谱图. 可以看出, 在氧气氛中 180°C 退火后, 单质 Si 的峰消失, 同时在高束缚能端出现了很弱的 SiO_x 的 Si2p 峰, 说明有 Si 的氧化物生成. 由此进一步说明在氧气氛中 180°C 退火后, 衬底被氧化. 这与图 11.77(d) 中观察的结果一致. 图

11.79(e) 是在氧气氛中 600°C 退火后谱图. 可以看到, 高束缚能端的 SiO_x 的 Si2p 峰的强度增强, 说明有更多的 Si 的氧化物生成. 这与图 11.77(e) 中的实验结果一致. 下面进一步讨论峰的总的强度的变化. 由图 11.79(a)~(c) 可以看出, 随着 Zn 覆盖度的增加, Si2p 峰的总强度不断减弱. 但将图 11.79(d) 与 11.79(c) 比较可以看出, 在氧气氛中 180°C 退火后, 峰的强度反而增强. 在对 Zn3d 峰的强度的讨论中曾经提到, 在 180°C 退火温度下, 部分金属 Zn 从 SiC 表面逸出, 结果使被 Zn 覆盖的衬底的 Si 信号增强. 当退火温度升到 600°C 后, 将图 11.79(e) 与 11.79(d) 比较可以看出, Si2p 峰的强度变化很小. 在对 Zn3d 峰的强度的讨论中曾经提到, 与 180°C 的退火相比, 退火温度升到 600°C 后, 由于高温下金属 Zn 的氧化加剧以及形成的 ZnO 的阻止作用, 覆盖的金属 Zn 不再从表面逸出, 因此也不会引起 Si2p 峰的强度的变化.

根据以上的实验结果可以看到, 在 SiC 表面沉积金属 Zn 的初始阶段, Zn 可以与 SiC 衬底表面残留的氧结合. 随着 Zn 覆盖度的增加, 表面具有金属特性. 在氧气氛中, 氧可能以分子的形式吸附在 Zn 表面, 但也可能与 Zn 成键或化合. 在氧气氛中 180°C 退火后, 一部分 Zn 被氧化形成 ZnO, 还有少量 Zn 因受热蒸发而逸出表面. 在氧气氛中 600°C 退火后, 形成的 ZnO 会阻止金属 Zn 逸出表面, 覆盖的金属 Zn 全部被氧化而生成 ZnO. 在氧气氛中退火时, 衬底也会发生轻度氧化, 从而导致在 ZnO/SiC 界面处存在一层很薄的 Si 的氧化层.

从得到的芯能级光电子能谱数据, 可以计算利用 Zn 热氧化方法制备的 ZnO/SiC 异质结的能带偏移, 如图 11.80 所示. 其价带偏移 (ΔE_v)[235] 可用如下公式计算

$$\Delta E_v = (E_{\rm Si2p} - E_{\rm VBM}^{\rm SiC}) - (E_{\rm Zn3d} - E_{\rm VBM}^{\rm ZnO}) - (E_{\rm Si2p} - E_{\rm Zn3d}) \tag{11.32}$$

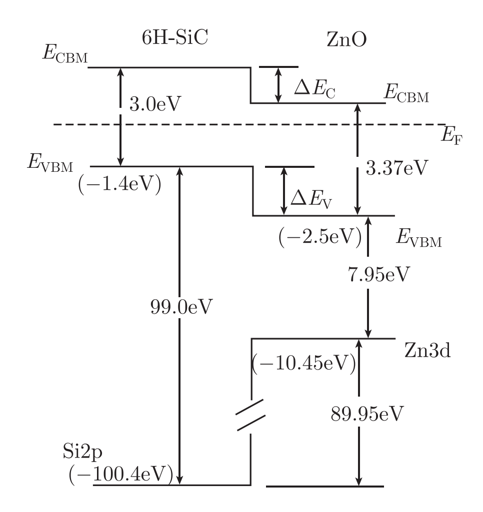


图 11.80 ZnO/SiC 异质结能带偏移示意图

式中, 第一项为 SiC 中 Si2p 和价带顶的能级差, 利用 SiC 单晶测得的数据为 99.0eV. 第二项为 ZnO 中 Zn3d 和价带顶的能级差, 利用 ZnO 单晶测得的数据为 7.95eV. 第三项为形成异质结后 Si2p 和 Zn3d 的能级差. 在本实验中利用 Zn 热氧化方法形成的 ZnO/SiC 异质结中原位测量的 Si2p 和 Zn3d 的能级差为 89.95eV. 根据式 (11.32), 可以计算出其价带偏移为 1.1eV. 由于异质结的能带偏移与衬底表面处理及异质结形成的方法和工艺有很大关系, 以上测量的仅仅是 Zn 热氧化方法形成的 ZnO/SiC 异质结的价带偏移值.

11.5 在表面分子吸附和催化中的应用

众所周知, 固体表面的物理和化学性质常区别于其体相性质. 一方面, 固体表面向外的一侧没有近邻原子, 表面原子有一部分化学键伸向空间形成 “悬挂键”; 另一方面, 固体表面常存在很多缺陷, 如台阶、位错、点缺陷等. 正是这些因素的存在使得表面原子不仅有时可以发生重构, 而且具有较体相原子更活泼的化学性质[236]. 对于不同种固体, 其表面的物理和化学性质区别很大, 因此对于气态分子或原子的吸附性质影响很大. 即使同一种固体, 其不同的表面也会影响吸附分子的强度、吸附位置和成键结构等. 因此, 通过研究气态分子或原子在表面的吸附, 可以获得对很多与固体表面相关的现象如催化、腐蚀和薄膜生长等基本过程的认识. 本节将重点举例介绍同步辐射光电子能谱技术在与催化相关的表面吸附和反应研究中的应用, 具体安排如下：首先简要介绍吸附的种类及其与催化的关系, 然后简要介绍同步辐射光电子能谱技术在吸附与催化研究中的优势, 接着列举同步辐射光电子能谱技术在吸附与催化研究中的一些具体实例, 最后对此类研究在未来的发展方向提出展望.

11.5.1 表面吸附与催化

固体表面的吸附根据吸附物质与衬底之间相互作用强度的不同可分为物理吸附和化学吸附两类. 物理吸附的作用力较弱, 吸附键能小于 0.4 eV (40 kJ/mol), 主要是范德瓦耳斯 (van der Waals) 力, 吸附分子和表面的化学性质都保持不变. 而化学吸附的作用力较强, 与化合物原子间的作用力相似, 吸附键能在 0.4~2.0 eV(40~200 kJ/mol). 在化学吸附中, 将会发生吸附分子或原子与衬底之间的电子转移, 或者吸附分子被解离成原子 (或自由基), 并被束缚在表面上. 因此化学吸附相当于表面化学反应.

虽然物理吸附和化学吸附之间有明显的区别, 但二者并不是完全孤立、截然分开的, 在固体表面上常会出现化学吸附和物理吸附同时存在的现象. 而且, 气体先进行物理吸附再发生化学吸附要比先解离再发生化学吸附容易得多, 物理吸附是接

续的化学吸附的 “前驱态”.

化学吸附常分为两类：一类是吸附质不进入衬底内部, 只覆盖在衬底表面上, 形成吸附覆盖层. 此时, 吸附覆盖层成了表面, 原来的表面成为衬底. 吸附层对原表面层的结构会有一定的影响. 有时会使其发生变化, 但也有很多时候没有明显的变化. 另一类是被吸附质进入了原表面层内部, 可以是填隙的, 也可以是取代的, 这都改变了原表面的结构. 其表面可以再深入衬底, 表面结构就比较复杂了.

分子或原子 (即吸附质) 化学吸附在衬底表面上, 其吸附位置因衬底的表面结构、衬底与吸附质之间的相互作用以及吸附质本身的覆盖度等不同而不同. 如 CO 分子化学吸附在金属单晶表面时, 因金属种类和表面结构的不同, 会出现不同的吸附结构, 如图 11.81 所示. 其中, CO 吸附在金属单晶表面原子的顶位 (atop site) 上, 称为顶位吸附或线性 (linear) 吸附; 吸附在表面两个相邻原子之间的桥位 (bridge site) 上, 称为桥位吸附; 吸附在面心立方晶体 (111) 面或六方密堆积晶体 (0001) 面的空位 (hollow site) 上, 称为三重空位吸附; 吸附在其 (100) 面的空位上, 称为四重空位吸附.

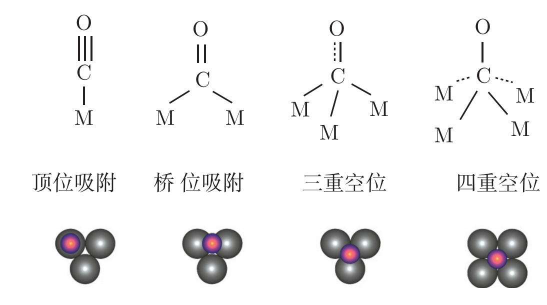


图 11.81　CO 在金属单晶表面吸附时的四种吸附构型

对于多相催化而言, 化学吸附是反应分子在催化剂表面发生催化反应的必经步骤, 因为催化反应总是在催化剂的表面发生. 该表面可以是外表面也可以是多孔催化材料的内表面. 反应物分子首先与催化剂表面碰撞并被吸附, 然后在催化剂表面原子的作用下发生反应并生成产物, 最后产物再从催化剂表面脱附出去. 因此研究气体分子在催化剂的表面的吸附是研究催化反应机理的首要步骤. 由于多相催化剂的结构、成分和形态等比较复杂, 为了从原子–分子水平上更清楚地认识催化剂的结构和催化机理, 一个简单且被普遍接受的方法就是通过对模型催化体系的研究, 即将实际的催化体系简单化, 通过在规整的金属单晶、金属薄膜、氧化物单晶或氧化物薄膜表面, 原位吸附反应分子或探针分子 (如 CO、NO 或 O_2 等), 利用现代表面科学研究手段, 研究其吸附态和吸附位置以及与催化剂表面结构的关系, 来获得与实际催化体系的关联[237~240]. 例如, 对于纯金属催化剂, 可以通过对探针分

子在金属单晶不同表面及其模拟缺陷表面的化学吸附研究, 来获得催化剂活性表面的本质; 而对于双金属催化剂, 可以通过在一种金属单晶表面上吸附另一种金属或者在某种单晶衬底上同时沉积两种金属, 研究这两种金属之间的相互作用, 然后再利用探针分子吸附来研究催化剂表面的活性相和活性位. 类似的方法也适用于对氧化物负载型催化剂的研究, 可以通过在金属氧化物单晶或薄膜表面吸附作为催化剂的金属原子, 研究金属–氧化物的相互作用, 再在此模型体系上研究反应分子的吸附和反应, 从而获得对催化剂的结构和催化作用机理的深入认识.

11.5.2 同步辐射光电子能谱技术在表面吸附和催化研究中的优势

利用现代表面科学技术研究分子或原子在固体表面吸附的方法很多, 相关的文献和书籍也很多, 如利用红外光谱或高分辨电子能量损失谱可以获得分子或原子在衬底表面的吸附结构和吸附构型, 利用低能电子衍射和扫描隧道显微镜可以获得分子或原子在衬底表面的吸附位置和结构等, 而光电子能谱技术不但可以定性地获得吸附表面的电子结构、化学组成和化学状态, 而且还可以定量地分析吸附或反应引起的表面结构的变化, 因而在表面吸附和催化研究中具有其他各种表面研究方法不可替代的作用.

由于吸附和催化反应通常仅在催化剂的表面发生, 因此对于催化剂表面结构、表面吸附和反应的研究对于发现和认识催化反应的机理、揭示催化剂的构效关系具有重要意义. 众所周知, 光电子能谱技术由于其激发源能量的不同所获得的表面信息也不同. 这是因为光电子在固体材料中的非弹性平均自由程(IMFP) 或逃逸深度(escape depth) 随电子能量的不同而发生变化[241], 其关系如图 11.82 所示. 当电子的能量小于 3eV 时, 电子的平均自由程大于 10nm, 这时所测量的信息代表着材料的体相信息. 而当电子的能量在 40∼100eV 时, 电子的平均自由程只有 0.5∼1 nm, 这时测量的信息主要来自于材料的表面. 因此, 若只想获得某种材料的表面信息, 就可以选择合适的光子能量去激发待测定的某一能级, 使从该能级发射的光电子动能保持在 40∼100eV. 通常人们所说的常规光电子能谱包括紫外光电子能谱和 X 射线光电子能谱的激发源的能量是固定不变的. 对于 UPS, 最常见的是采用的气体放电光源, 如 He 灯, 可获得 HeI(21.2eV) 和 HeII(40.8eV) 两种能量的真空紫外光; 而对于 XPS, 则采用特征 X 射线, 最常见的是 Mg 和 Al 的特征 X 射线, 即 Mg 的 Kα(1253.6eV) 和 Al 的 Kα(1486.6eV). 除少数激光光源外, 采用这些固定能量的激发源获得的光电子能谱, 不仅能量分辨率相对较低 (一般在几十到几百毫电子伏), 而且探测灵敏度也相对较低, 在一些催化研究领域已不能满足需要. 如纳米催化, 一方面我们要研究测量纳米局域的尺寸效应对催化过程的影响, 这就要求光电子能谱技术不但有很高的能量分辨 (几个毫电子伏), 而且具有空间分辨 (微米甚至纳米分辨). 另一方面, 在催化材料研究中, 我们知道有时材料组分的微小变化将

引起催化效率的极大改变, 有时掺杂小于 1%就能够达到最佳的催化效率, 这要求分析器有很高的灵敏度. 如果光电子能谱的探测灵敏度不够, 将测量不到掺杂对催化过程的影响. 而在催化机理研究过程中, 为跟踪化学反应在催化剂表面发生的过程, 要求光电子能谱具有毫秒甚至更短的时间分辨. 以上这些对光电子能谱的新的要求, 是实验室常规光源很难甚至无法达到的. 同步辐射光源具有亮度高、分辨率高、偏振性、谱带宽且波长连续可调等常规光源无法比拟的优越性, 利用同步辐射光源激发的光电子谱无论在表面灵敏度、能量分辨率还是在时间和空间分辨上都是常规光源激发的光电子谱无所能及的.

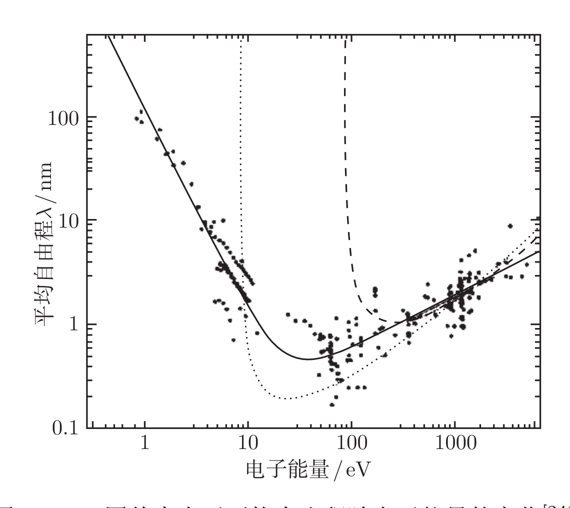


图 11.82　固体中电子平均自由程随电子能量的变化[241]

对于某一特定元素 i, 其光电子能谱的强度 I 与 X 射线的通量等因素的关系如下：

$$
\begin{aligned}
I_i =& \sigma_i \cdot D(E_i) \cdot L_i(\gamma) \cdot \int_x \int_y J_0(x,y) \cdot T(x,y,E_i) \cdot \int_z N_i(x,y,z) \\
& \cdot \exp[-z/(\cos\theta_{\rm d} \cdot \lambda(E_i))] \cdot {\rm d}x{\rm d}y{\rm d}z
\end{aligned}
\tag{11.33}
$$

式中, σ_i 为表面 i 元素的光电离截面; $D(E_i)$ 为分析器在能量 E_i 处的效率; $L_i(\gamma)$ 为 i 元素的角不对称因子, $J_0(x,y)$ 为到达样品处 X 射线的通量; $T(x,y,E_i)$ 为分析器的传输函数; $N_i(x,y,z)$ 为检测范围 (x,y,z) 内 i 元素的含量; z 为探测深度, θ_d 为测量的光电子相对于表面法线的夹角 (图 11.83); $\lambda(E_i)$ 为光电子的非弹性平均自由程.

对于一个特定的电子能量分析器和同一样品及其相同的位置, 式 (11.33) 中的 $D(E_i)$、$L_i(\gamma)$、$T(x,y,E_i)$、$N_i(x,y,z)$ 和 $\theta_{\rm d}$ 是不变的, 因此这时光电子能谱的强度

即与光电离截面 σ_i、X 射线的通量 $J_0(x,y)$ 和光电子的非弹性平均自由程 $\lambda(E_i)$ 有关. 除少数激光光源外, 同步辐射 X 射线的强度一般比常规光源高很多, 特别是从插入件引出的同步辐射光源, 它的强度会高出常规真空紫外或 X 射线好几个数量级. 因此, 即使使用与常规光源同一光子能量的同步辐射光作为激发源, 获得的光电子能谱的强度也会较用常规光源获得的谱的强度高出很多. 另外, 我们知道, 对于绝大多数能级, 其光电离截面随激发光的能量变化很大[242]. 例如, 对于 C1s 和 O1s 能级 (图 11.84), C1s 和 O1s 能级在光子能量为 400eV 和 500eV 时其光电离截面分别较在常规 X 射线 (Mg Kα 和 Al Kα) 能量时高出 1 个量级以上, 因此, 通过调变光子能量, 也可以获得较强的谱峰. 因此, 利用同步辐射光源获得的光电子能谱, 其信号很强, 谱峰信噪比较常规光源高很多, 这样将大幅度缩短采谱的时间, 尤其是在第三代同步辐射装置上 (如德国的 BESSY II), 有时在实验室光源需要 1h 或更长时间才能获得的 XPS 谱图, 在那里只需要几秒钟即可完成, 且信噪比和分辨率都比使用实验室光源时高很多.

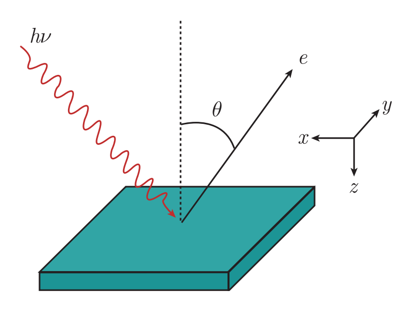


图 11.83 光电发射过程几何示意图

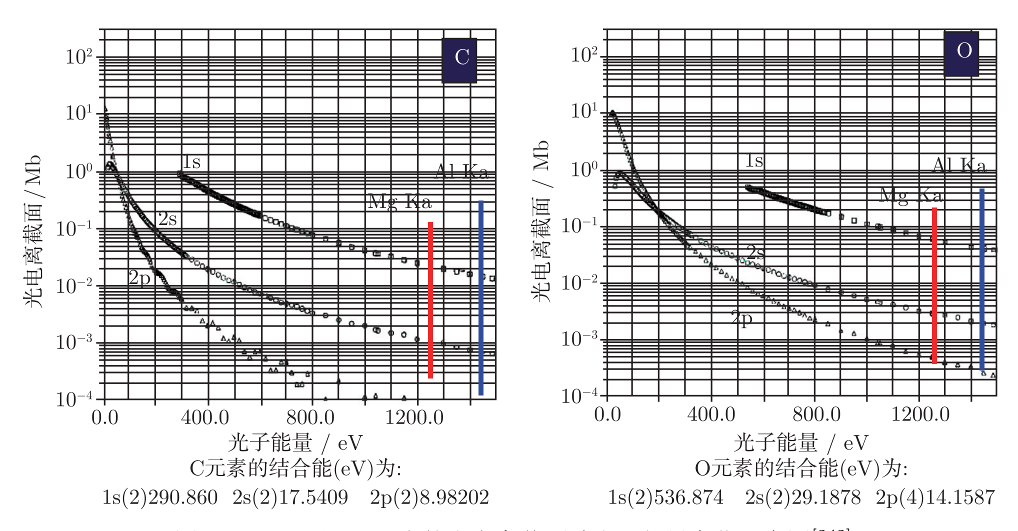


图 11.84 C 和 O 元素的光电离截面随光子能量变化示意图[242]

11.5.3 同步辐射光电子能谱在表面吸附及催化研究中的应用举例

利用同步辐射光电子能谱研究原子或分子在固体表面的吸附, 不仅可以鉴别吸

附类型、吸附物种、分子在表面的取向, 还可以获得吸附物种覆盖表面的电子结构、吸附引起表面结构的变化以及鉴别衬底表面与吸附分子成键的活性相. 另外, 利用同步辐射光子能量可调的特性, 可以探测催化剂表面不同深度的信息. 本节将分别就同步辐射光电子能谱对上述几个方面的应用举几个典型的例子.

1. 气体在金属单晶表面的吸附

在多相催化体系中, CO 分子常是反应物或产物, 因此, CO 分子常常被用作探针分子来探测催化剂表面的活性相和活性组分. CO 分子在金属单晶表面的吸附可谓是研究最多的体系, 也是研究最为透彻的体系. CO 通过带孤对电子 $(5\sigma)^2$ 的 C 端键合到金属的空轨道. 同时, 金属 d 轨道上的电子又可以反馈到 CO 空的 $2\pi^*$ 反键轨道. 这就是有名的 Blyholder 模型[243,244], 又称 “d-π^* 反馈” 模型. 利用同步辐射不同能量的光激发获得的光电子能谱, 可以获得 CO 与金属衬底相互作用的信息. 在价带谱中, CO 和金属衬底表面相互作用的证据来自 CO 分子轨道的能量位移和谱峰形状的变化. 图 11.85 中给出了 CO 在部分不同金属表面吸附的价带

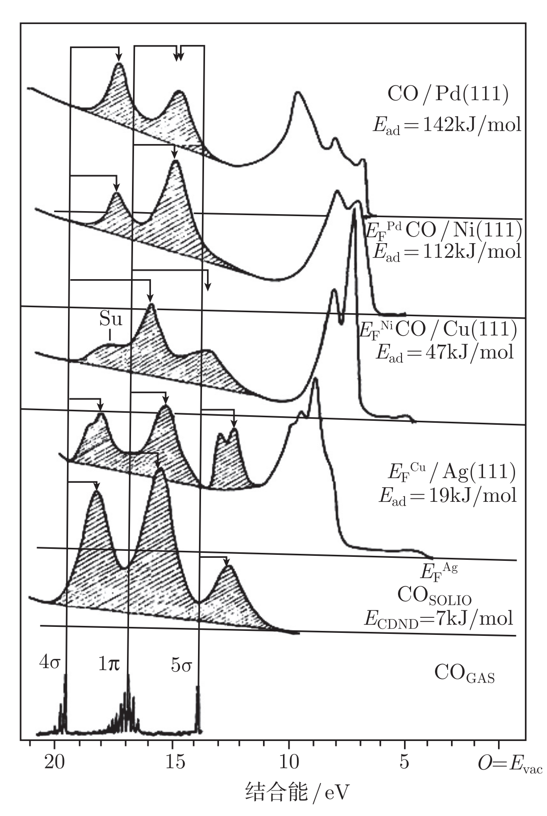


图 11.85　CO 在部分不同金属表面吸附的价带谱

s.u. 表示振激 (shake up) 卫星峰[245]

谱, 及其与气相及固态 CO 的比较[245]. 图中横坐标表示的是相对于真空能级的结合能 ($E_B = h\nu - E_{kin}$), 与相对于费米能级 (E_F) 的结合能的区别是吸附系统的功函数 (ϕ). 从图中可以看出, 当 CO 吸附在不同的金属表面上且吸附能由弱变强时, 其价带谱的形状和结合能位置发生了明显变化. 在 Ag(111) 表面上时, 吸附能只有 19 kJ/mol, 为弱的物理吸附, 这时 CO 吸附产生的价带谱与固态 CO 极其相似. 但随着吸附强度的增强, 谱峰的形状和位置发生了很大变化. 在 Ni(111) 和 Pd(111) 表面上, CO 吸附为强的化学吸附, 这时 CO 的 5σ 和 1π 峰合并为一个峰, 且峰位置几乎与衬底无关, CO 垂直吸附在金属表面上.

芯能级谱可以反映出气体分子吸附在金属表面的不同位置和吸附物种的类型. Kinne 等运用同步辐射高分辨光电子能谱结合超声分子束技术研究了 CO 在 Pt(111) 吸附的动力学过程[246]. 如图 11.86 所示, 200K 时 Pt(111) 暴露 CO 气体后, C1s 谱中首先在 286.8eV 处出现一个峰, 接着在 286.1eV 处出现另外一个峰, 前者归属为 CO 吸附在 Pt(111) 的顶位上, 后者归属为 CO 吸附在 Pt(111) 的桥位上. 由于实验是在第三代同步辐射装置上进行的, 光源的高强度和高分辨率使得采集每个 C 1s 谱只需 1.5s, 因此 CO 的吸附过程可以做到时间分辨. 通过对 C 1s 谱的解谱, 可以定量获得在不同总覆盖度下吸附在顶位和桥位上 CO 的覆盖度. 在 200K 下当 CO 吸附达到饱和时, 低能电子衍射 (LEED) 显示为 c(4×2) 结构, 对应饱和覆盖度为 0.5ML, 表面吸附等量的顶位吸附和桥位吸附. 整个吸附过程中未发现由于 CO 解离而出现的 C1s 峰, 说明 CO 在 Pt(111) 表面吸附仅为分子吸附. 通过跟踪 CO 顶位吸附和桥位吸附在同样 CO 分压但不同温度下的量随着 CO 总覆盖度的变化, 并通过简单的模型进行模拟和计算, 可以获得 CO 吸附在 Pt(111) 表面顶位和桥位上的能量差别仅为 (41±7)meV. 这样小的能量差别, 使得 CO 在吸附过程中,

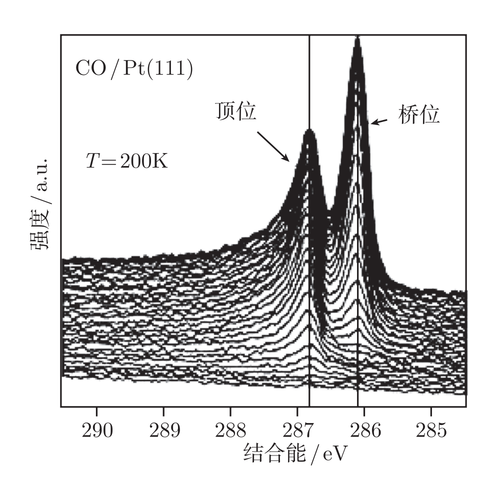


图 11.86 200 K 时在 Pt(111) 表面上吸附 CO 时的 C1s 谱. 光子能量为 380eV[246]

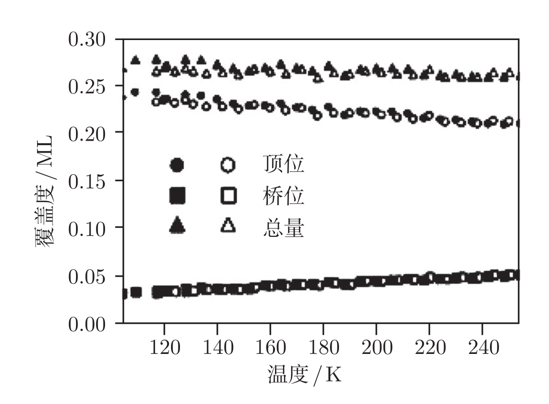


图 11.87　顶位、桥位和总的 CO 的覆盖度随温度的变化, 温度变化速率为 0.2K/s. 实心点表示升温过程的变化, 空心点表示降温过程中的变化. CO 总覆盖度是 0.27ML[246]

当顶位吸附尚未完成时, 桥位吸附已经开始, 且顶位和桥位 CO 的量在衬底温度变化但尚未达到脱附温度时应该可以发生相对变化. 通过程序升温 XPS(或 TPXPS), 即在程序升温的过程中采集 XPS, 可以清楚地看到这种变化. 图 11.87 是 Pt(111) 表面在吸附 0.27ML 的 CO 后, 程序升温 (速率为 0.2K/s) 至 250K 然后又降至 120K 过程中每变化 6K 采集的 XPS 谱峰的强度随温度发生的变化关系. 可以看出, 整个过程是完全可逆的. 升温过程中, 顶位 CO 的量逐渐下降, 而桥位 CO 的量逐渐增加, 但 CO 总的覆盖度没有发生变化. 在此过程中, 算出 CO 在两个吸附位上的能量差别是 (32±4)meV, 与前面吸附过程中获得的能量 (41±7)meV 接近.

通过观察吸附体系中衬底金属的芯能级谱随气体吸附量的变化, 也可以反映出吸附分子在表面的吸附位置. 图 11.88 是 NO 在 Pt(111) 表面 110K 吸附不同覆盖度时 Pt4f$_{7/2}$ 芯能级谱的变化 [247]. 在清洁的 Pt(111) 表面上, 可以清楚地分辨出表面态和体相态两种峰结构, 分别标记为 S 和 B. 当 110K 吸附 NO 时, 随着 NO 覆盖度的不同, NO 在表面的吸附顺序是：NO 首先占据在 Pt(111) 的 fcc 空位上, 并形成 (2×2) 结构, 直到覆盖度达到 0.25ML, 标记为 (2×2)-NO; 随着覆盖度的增加, NO 会接续吸附在顶位上, 此时仍然形成 (2×2) 结构, 直到覆盖度达到 0.5ML, 标记为 (2×2)-2NO; 继续增加 NO 暴露量, NO 接续占据表面的 hcp 空位, 直到饱和覆盖度 0.75 ML, 表面还是 (2×2) 结构, 标记为 (2×2)-3NO[12]. 因此, 在表面 (2×2) 结构中, 除了体相的 Pt4f 峰外, NO 吸附诱导的 Pt4f$_{7/2}$ 会出现吸附一个在 fcc 空位上 NO 的 H_1 峰、吸附在顶位上的 T 峰和吸附在两个空位 (fcc+hcp) 上的 NO 的 H_2 峰. 当 $\theta \leqslant 0.25$ ML 时, 所有 NO 均吸附在 fcc 空位上, 在 (2×2)-NO 单胞中, 含有一个未受 NO 吸附影响的表面态 Pt 原子和三个 H_1 型 Pt 原子, 因此, 在 Pt4f$_{7/2}$ 谱中仍然可见到表面态的 S 峰, 同时出现 H_1 峰. 随着覆盖度的增加, NO 开始逐渐占据顶位, 导致表面上表面态 Pt 原子逐渐减少, 取而代之的是, NO 吸附在顶位上

的 T 型 Pt 原子的增多. 当达到 0.5ML 时, 表面态 Pt 原子完全消失, 在 (2×2)-2NO 单胞中, 仅含有三个 H_1 型 Pt 原子和一个 T 型 Pt 原子, 因此, 在 $Pt4f_{7/2}$ 谱中, 除了 B 和 H_1 峰外, 出现新的 T 峰. 当 NO 覆盖度大于 0.5 ML, NO 开始逐渐占据 hcp 空位, 这时 H_1 型 Pt 原子逐渐被 H_2 型 Pt 原子取代, 直到饱和覆盖度 0.7 ML 时, H_1 型 Pt 原子完全消失. 在 (2×2)-3NO 单胞中, 含有三个 H_2 型 Pt 原子和一个 T 型 Pt 原子, 因此在 $Pt4f_{7/2}$ 谱中只能观察到 B、T 和 H_2 三个谱峰. 类似的现象在 CO/Pd(100)[248] 和 CO/Pd(111)[249] 等体系中都曾观察到.

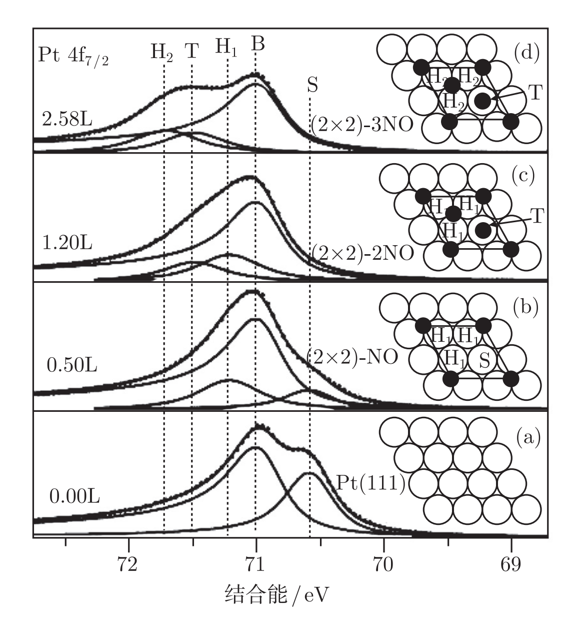


图 11.88 110 K 时 Pt(111) 表面在不同 NO 暴露量下的 $Pt4f_{7/2}$ 谱及其拟合谱

图中插入的是 NO 在表面的吸附模型, 其中 (a) 清洁表面; (b) 吸附 0.25 ML NO; (c) 吸附 0.5 ML NO; (d) 吸附 0.75 ML NO. 图中标识的 S 表示表面态; B 表示体相态; H_1 表示 NO 吸附在一种空位 (fcc 位); T 表示顶位; H_2 表示 NO 吸附在两种空位 ((fcc + hcp) 位)[247]

高分辨的芯能级谱还能分辨出吸附分子的振动结构. Denecke 等[250~252] 应用原位同步辐射高分辨 XPS 结合超声分子束技术研究了甲烷 (CH_4) 在 Pt(111) 表面的活化吸附. CH_4 是天然气的主要成分, 在化学工业中举足轻重. 而 CH_4 是一个非常惰性的分子, 因此甲烷在催化剂表面的活化研究非常重要. 在很低的温度下 CH_4 在 Pt(111) 表面上呈现分子吸附, 但在 73K 时就完全从表面脱附了. 高温下, CH_4 可以在 Pt(111) 表面解离吸附, 但正常情况下初始黏附概率很低, 如在 500 K 时只有 10^{-6}, 所以给实验观察带来了一定的困难. 利用超声分子束技术可以克服黏附几率很低的缺陷, 通过改变入射 CH_4 分子的动能, 可以大大提高高温下 CH_4 分

子在 Pt(111) 表面解离吸附的黏附概率. 图 11.89 示出的是 120 K 时甲烷解离吸附的 C1s 谱 [252]. 其中图 11.89(a) 是具有 0.83eV 动能的 CH_4 分子在 Pt(111) 表面解离吸附生成 CH_3 物种的 C1s 谱, 图 11.89(b) 是具有 0.71eV 动能的 CD_4 分子在 Pt(111) 表面解离吸附生成 CD_3 物种的 C1s 谱, 而图 11.89 (c) 是具有 0.67eV 动能的 CH_4 分子在 Ni(111) 表面解离吸附生成 CH_3 物种的 C1s 谱. CH_3 中的 C1s 主峰位于 282.59eV, 在高结合能端每隔 400meV 出现两个伴峰. 在 CH_4 吸附过程中, 这两个伴峰始终存在, 且与主峰的强度比例是固定不变的, 归属为吸附分子的振动分裂峰, 即在光电发射过程中激发了 C − H 键的伸缩振动模式. 通过同位素分子 CD_4 的吸附, 可以进一步证明这种精细结构峰的归属. 对于 CD_3 物种, 主峰与振动激发的伴峰之间的能量差为 294meV(图 11.89), 约等于 400meV 的 $1/\sqrt{2}$, 与同

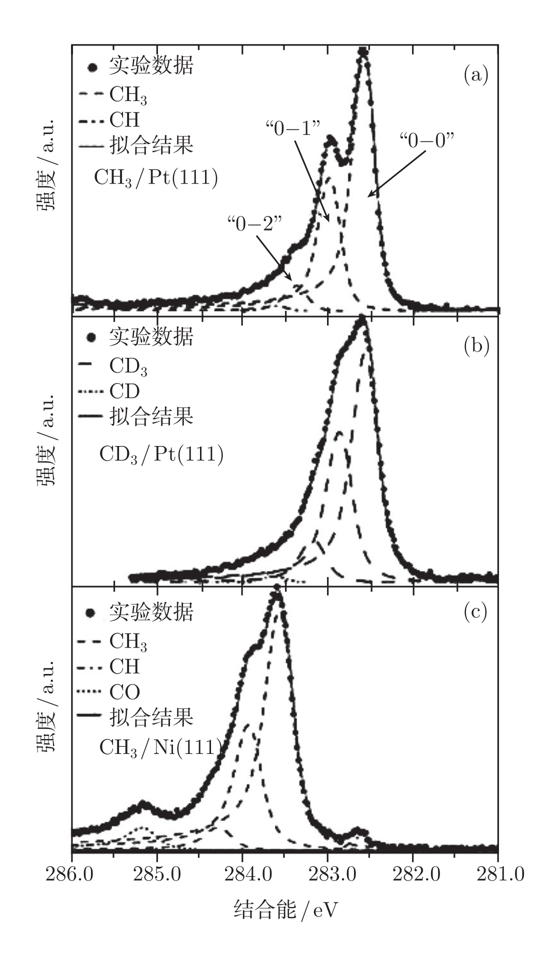


图 11.89　120 K 甲烷解离吸附的 C 1s 谱及其拟合谱[252]

(a) CH_3/Pt(111); (b) CD_3/Pt(111); (c) CH_3/Ni(111)

位素效应由 H 转变成 D 的关系非常吻合. 甲烷在 Ni(111) 表面的解离吸附也观察到类似的现象 (图 11.89(c)).

上面只是列举了部分用同步辐射光电子能谱 (包括价带谱和芯能级谱) 研究气体分子在金属单晶表面的吸附结果. 由于气体吸附对于理解催化反应机理具有重要意义, 关于这方面的研究文献很多, 在此不再罗列. 可以肯定的是, 随着同步辐射技术的发展, 光的强度和分辨率等性能获得很大提高, 同步辐射光电子能谱在原位研究气体表面吸附方面的优越性日趋明显.

2. 气体在双金属表面的吸附

对于双金属催化剂来说, 金属与金属之间的相互作用的强弱是影响催化剂性能的重要因素之一. 在实际催化体系中, 常见在某种金属催化剂添加了另一种金属组分, 其催化性能发生了极大的改变. 为了从原子–分子水平上研究两种金属之间的相互作用, 表面科学常用的方法是通过对在超高真空环境下一种金属单晶表面上沉积另一种金属颗粒组成的模型体系的研究来实现[253]. 由于两种金属对于某一特定气体的吸附能力不同, 因此常用气体分子作为探针分子来研究一种金属表面由于添加了另一种金属后表面电子结构、组成和形貌的变化. CO 是最为常用的探针分子. 关于 CO 在双金属表面吸附的文献很多, 下面仅以利用高分辨同步辐射光电子能谱研究 CO 在 Pt/Rh(100) 表面吸附[254] 为例.

铂铑 (Pt-Rh) 双金属催化剂用于许多催化反应, 其中最重要的是作为 “三效” 催化剂, 用于去除汽车尾气中的碳氢化合物、氮氧化合物 (NO_x) 和 CO. 正是由于其重要的催化性能, 激起了众多探究其催化机理和催化剂结构方面的表面科学研究. Ramstad 等[254] 利用高分辨同步辐射光电子能谱研究了 CO 探针分子在 Pt/Rh(100) 双金属表面的吸附. 图 11.90 给出的是 50L 的 CO 吸附在不同 Pt 覆盖度的 Pt/Rh(100) 表面上的 C1s 谱. 在清洁的 Rh(100) 表面上, 0°C 时 CO 吸附 100 L 达到饱和, 并形成 c(6×2) 结构, CO 覆盖度为 0.83ML, CO 等量吸附在顶位和桥位上 (图 11.90 中最下面的曲线). 当 Rh(100) 表面覆盖不等量的 Pt 原子后, C 1s 谱图形状发生了很大改变, 在高结合能处出现新峰, 显然是由于 Pt 的吸附引起的. 采用相同的拟合参数对谱图进行拟合, 发现原先吸附在 Rh(100) 表面上的两个 C 1s 峰均向高结合能位移了 0.55 eV, 此外, 在高结合能处产生两个新峰, 这是 CO 吸附在 Pt 表面上所致. 当表面覆盖 0.9 ML 的 Pt 原子后, 原先吸附在 Rh 表面的 CO 峰消失, 只出现吸附在 Pt 的顶位和桥位吸附的两个峰 (286.4eV 和 286.0eV), 证明此时 Rh(100) 表面已完全被 Pt 覆盖, Pt 在 Rh(100) 表面呈二维生长. 另外, 对比 CO/Pt(100) 吸附体系, 在 Pt(100) 表面上 CO 吸附只出现一个位于 286.4eV 的很宽的主峰[255], 但红外吸收谱 (IRAS) 证明 CO 吸附在顶位和桥位上, 说明顶位和桥位吸附的 CO 的 C1s 峰很可能位于 286.4eV 的前后. 而在 CO/Pt/Rh(100) 情况下,

顶位和桥位吸附 CO 的 C1s 峰分别位于 286.4eV 和 286.0eV, 说明由于 Rh 衬底的存在, C1s 峰向低结合能位移. 与 CO 吸附在 Pt(100) 表面的 C 1s 谱峰强度对比结果表明, CO 的饱和覆盖度在单层 Pt 覆盖的 Rh(100) 表面大大降低, 说明由于 Rh 衬底的存在, CO-Pt 的键强减弱.

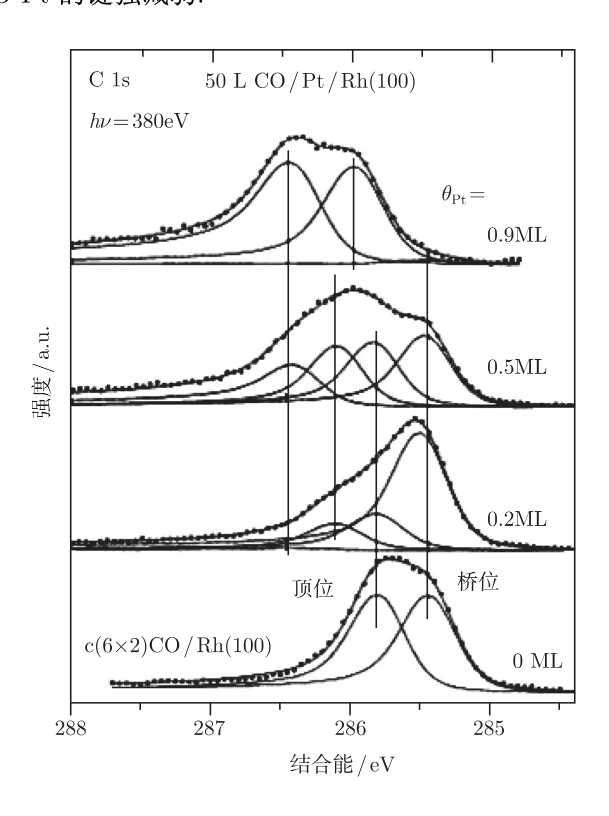


图 11.90 室温下 50L CO 吸附在不同量 Pt 覆盖的 Rh(100) 表面后的 C1s 谱. 最底部的是 100L CO 吸附在 Rh(100) 表面并形成 c(6×2) 结构的 C1s 谱. 光子能量为 380 eV[254]

图 11.91 是与图 11.90 相同实验条件下的价带谱. 在清洁的 Rh(100) 表面上, 可以清楚地观察到位于 10.6eV 和 7.6eV 的 CO 的 4σ 和 $5\sigma/1\pi$ 峰. 但表面沉积不同覆盖度的 Pt 原子后, 这两个谱峰逐渐向高结合能位移. 在 0.9ML Pt 覆盖的 Rh(100) 表面上饱和吸附 50L 的 CO 后, 两峰分别位于 11.5eV 和 8.7eV, 均位移了 1eV, 与在 Pt(111) 表面上吸附 CO 后发现的 4σ, 5σ 和 1π 峰分别位于 11.65eV、9.25 和 8.4eV 相近, 因此可以认为, 在 0.9ML Pt 覆盖的 Rh(100) 表面上, CO 均吸附在 Pt 表面上, 与 C1s 的结果完全一致. 价带和芯能级谱中出现的不同量的结合能位移, 归属为静电效应 (electrostatic effect).

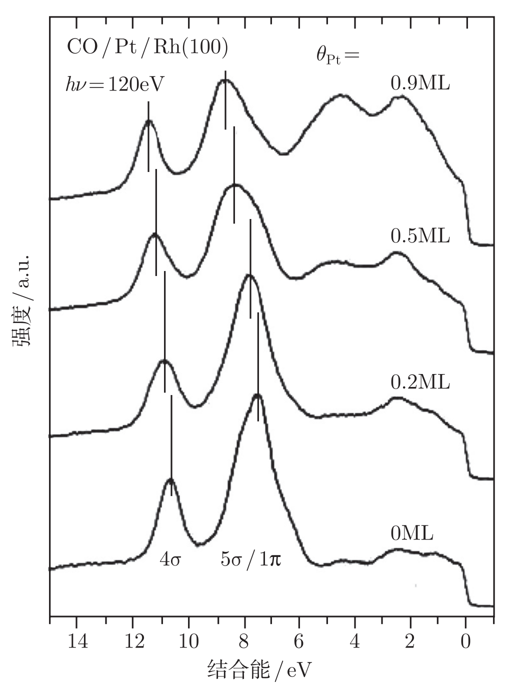


图 11.91　CO/Pt/Rh(100) 的价带谱[254]

实验条件与图 11.90 相同. 光子能量为 120eV

3. 气体在氧化物表面的吸附

在催化研究领域, 氧化物通常作为金属催化剂活性组分的载体, 但也常见氧化物直接作为催化剂参与催化反应, 因此, 关于气体在氧化物表面的吸附或反应研究也很常见. 在表面科学中使用的氧化物样品, 多数为有序氧化物, 它可以是氧化物单晶, 也可以是在金属表面外延生长出的有序氧化物薄膜. 这是因为除部分氧化物是半导体以外, 很多氧化物是绝缘体, 这样在利用表面灵敏的电子能谱作为研究手段以及形貌表征时由于表面存在着强烈的荷电效应 (charging problem) 而给分析和表征带来困难. 因此, 在金属表面外延生长出的有序氧化物薄膜是目前研究氧化物表面较为普遍采用的方法, 它不但消除了荷电效应, 而且外延生长出的高纯度晶相薄膜具有与体相氧化物相似的表面结构.

去除氮氧化物一直是环境催化中一个重要课题. 为了理解 NO_2 在氧化物表面的反应机理, Rodriguez 等[256] 利用同步辐射近边 X 射线吸收谱和高分辨光电子能谱结合理论计算研究了 NO_2 在 CeO_2 和 MgO 表面的吸附和反应. 光电子能谱实验是分别在 Pt(111) 和 Mo(100) 上外延生长制备的 CeO_2 和 MgO 薄膜上进行. 而 CeO_{2-x} 薄膜是由 Ar^+ 离子溅射 CeO_2 薄膜表面获得. CeO_2 和部分还原的 CeO_{2-x}

在价带谱中的明显区别就是在费米能级以下 2eV 处有一个 Ce^{3+} 特征峰出现, 如图 11.92(a) 所示. 300K 时在 CeO_2 表面吸附 NO_2 后, 只在约 406.5eV 处出现一个很强的 N 1s 峰 (图 11.92(b) 上), 归属为吸附的硝酸根 (nitrate, NO_3), 而没有观察到化学吸附的 NO_2(BE: 404eV)、NO(BE: 400~402eV) 和原子 N (BE:396~399eV), 与 NO_2 吸附在 CeO_2 粉末上的 XANES 结果一致. 这个 NO_3 物种在 CeO_2 表面是很稳定的, 直到 450~600K 才分解. 但在部分还原的 CeO_{2-x} 表面上, 300 K 吸附少量的 NO_2, 即可观察到 N、NO 和 NO_3 物种. 这说明由于 Ce^{3+} 的存在, 消弱了 N-O 键, 使 NO_2 易于分解.

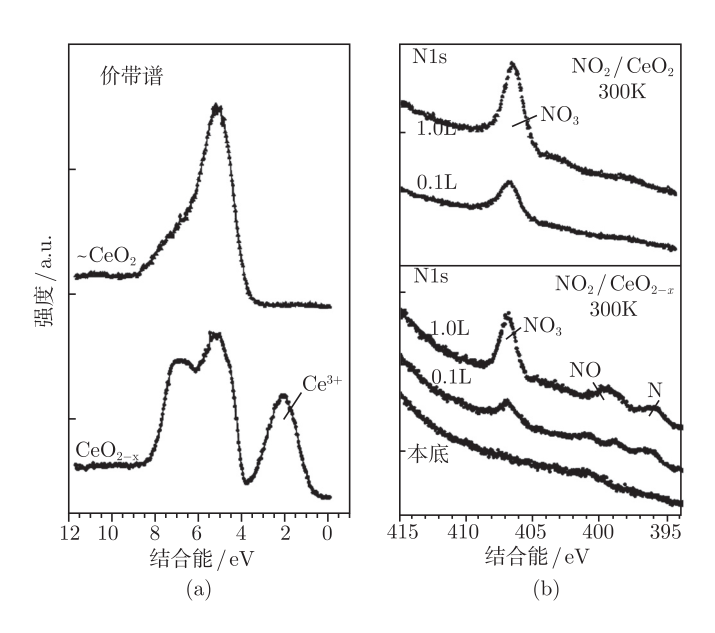


图 11.92　典型的 CeO_2 和 CeO_{2-x} 的价带谱 ($h\nu = 325$eV)(a) 及 300 K 在 CeO_2(上) 和 CeO_{2-x}(下) 表面吸附 NO_2(0.1L 和 1.0L) 后的 N1s 谱 ($h\nu = 480$eV)(b)[256]

相比之下, 在相对惰性的 MgO 表面, 呈现出不同的 NO_2 吸附表面化学. 在 100 K 温度下在 MgO(100) 表面上吸附 NO_2 后, 可以观察到属于物理吸附的多层 N_2O_4 双聚物物种的 N1s 谱 (图 11.93). 当加热到 150 K 时, N_2O_4 双聚物从表面消失, 属于 NO_2 和 NO_3 物种为主的谱峰主导 N 1s 谱. 这时, NO_3 /NO_2 比接近 2. 加热到 300K 时, NO_3 峰增强, 而 NO_2 峰减弱, 即发生 $NO_2 \rightarrow NO_3$ 的转变. 当温度升高到 300~500K 时, NO_3 和 NO_2 物种的 N1s 峰同时减弱, 到 650K 时, 表面上只存在 NO_3 物种, 加热到 800K 时, 没有任何 NO_x 物种可以检测到. 因此, 可以断定, 在惰性的 MgO 表面, 吸附的 NO_2 没有发生分解.

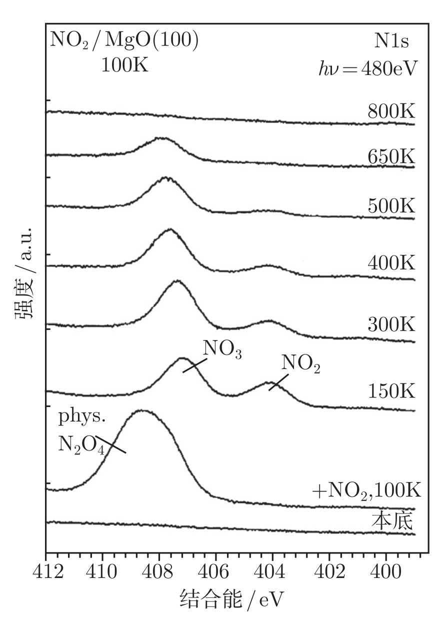


图 11.93 NO_2 吸附在 MgO(100) 表面上的 N1s 谱. 在 100K 吸附多层分子后, 表面逐渐加热到图中所示温度. 光子能量为 480 eV[256]

4. 气体在金属/氧化物模型催化剂表面的吸附

在多相催化领域, 氧化物负载型金属催化剂用于许多催化反应体系, 如汽车尾气净化等. 在这些催化剂结构中, 金属与氧化物之间相互作用的强弱是影响催化剂性能的重要因素之一. 而对于催化剂表面上活性中心或活性位的鉴别以及了解反应分子是如何在催化剂表面发生反应的, 是揭示催化剂构效关系和催化反应机理的重要途径. 由有序氧化物表面担载金属纳米颗粒组成的模型催化剂体系比较接近于实际工业氧化物担载金属催化剂, 因为不但在组成上相似, 且金属的尺寸接近. 该模型催化剂可以通过超高真空环境中可控条件下在有序氧化物 (外延生长的有序氧化物薄膜或具有导电性能的规整体相氧化物) 表面沉积少量金属纳米粒子制备. 由于对于实际氧化物负载的金属催化剂而言, 催化剂的活性和选择性受到金属颗粒活性的严格控制, 此外, 催化剂中金属粒子的大小、金属粒子在氧化物表面的分散程度、金属粒子的电子结构及其金属与氧化物衬底相互作用的强弱等因素均直接影响到催化剂的活性、选择性或寿命, 因此对于模型催化剂的研究也常常围绕这几个方面进行. 利用探针分子在金属/氧化物模型催化剂表面吸附的研究, 是获得这类催化剂表面化学活性、表面与界面结构等复杂信息的重要途径. 下面将先举例说明同步辐射在金属/氧化物模型催化剂结构研究方面的应用, 然后再举例说明同步辐射研究气体探针分子在金属/氧化物模型催化剂表面吸附和反应.

Della 等[257] 应用同步辐射光电子能谱 (芯能级和价带谱) 研究了 Pd 在 TiO_2 (110) 表面生长的早期行为. 通过观察 O 1s、Ti3p 和 Pd3d 谱 (光子能量分别选为 600eV、100eV 和 450eV) 的强度变化, 可以得出 Pd 在 TiO_2(110) 表面为三维生长 (即 Volmer-Weber 生长模式). 图 11.94 给出 Pd3d 峰结合能和半峰宽随 Pd 盖度的变化. 从图中可以看出, 随着覆盖度的增加, Pd3d 的结合能单调地从 335.5eV 下降到 335.2eV, 但 FWHM 几乎保持不变. 有两种可能的原因导致 Pd3d 结合能下降: ① 金属态的 Pd 团簇尺寸的增加导致对光电发射过程中产生的空穴的屏蔽更加有效, 属于终态效应; ② 电荷从 Ti 传递给 Pd, 属于初态效应. 若属于初态效应, 应该观察到 Ti 和 Pd 的结合能向相反方向改变, 而终态效应只会导致 Pd 结合能的变化. 而 Ti 的结合能在表面沉积 Pd 后几乎没有变化, 说明 Pd 结合能的改变是由终态效应引起的. Pd 3d 的 FWHM 在 Pd 沉积过程中保持不变, 说明峰的形状几乎没有变化, 也没有新的物种出现. 另外, Ti 3p 的位置和峰形在 Pd 生长过程中也几乎没有变化, 表面未被还原. 这些结果表明 Pd 与 TiO_2 衬底之间的相互作用非常弱, 甚至根本没有相互作用. Pd 3d 的结合能在退火后进一步降低, 表明 Pd 团簇尺寸增大, 表面上的 Pd 更趋向于体相的金属态 Pd.

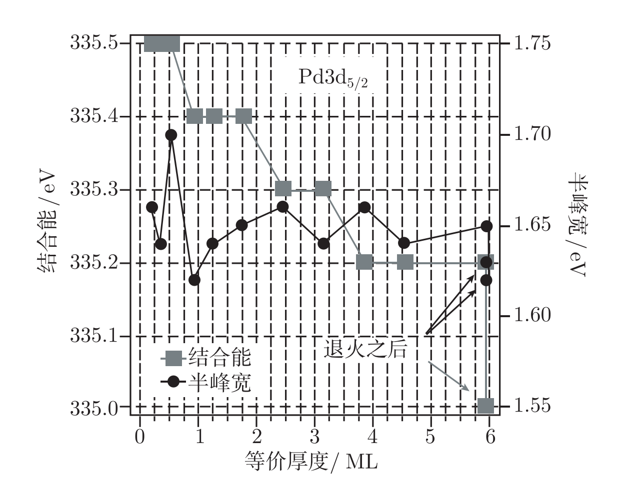


图 11.94　Pd3d 的结合能和半峰宽 (FWHM) 随 Pd 在 TiO_2(110) 表面覆盖度的变化[257]

由于价带谱对界面的电子结构非常灵敏, 因此观察 Pd 在 TiO_2 表面生长过程中价带谱的变化更能反映界面的相互作用. 图 11.95 给出的是用 70eV 的同步辐射光激发的价带谱随 Pd 覆盖度的变化. 选用 70eV 的光子能量, 对应于 Pd4d 最大的电离截面. 从图中可以看出, 清洁表面上, 只观察到位于 3~9eV 的典型的 O2p 峰. 当表面仅沉积 0.2ML 的 Pd 后, 中心位于 2.2eV 的 Pd4d 峰已清晰可见. 随着 Pd 覆盖度的增加, Pd4d 峰强度逐渐增加, 直到形成非常锐利的费米边. 值得注意

的是, 能带弯曲始终没有观察到, 也进一步证明界面相互作用很弱. 当 Pd 覆盖度达到 6ML 时, O2p 峰已被 Pd 的价带峰取代. 当表面经过 400K 退火后, O2p 峰重新出现, Pd 的价带谱减弱, 说明 Pd 在表面聚集, 使衬底表面重新裸露出来. 验证了前述从芯能级获得的结果.

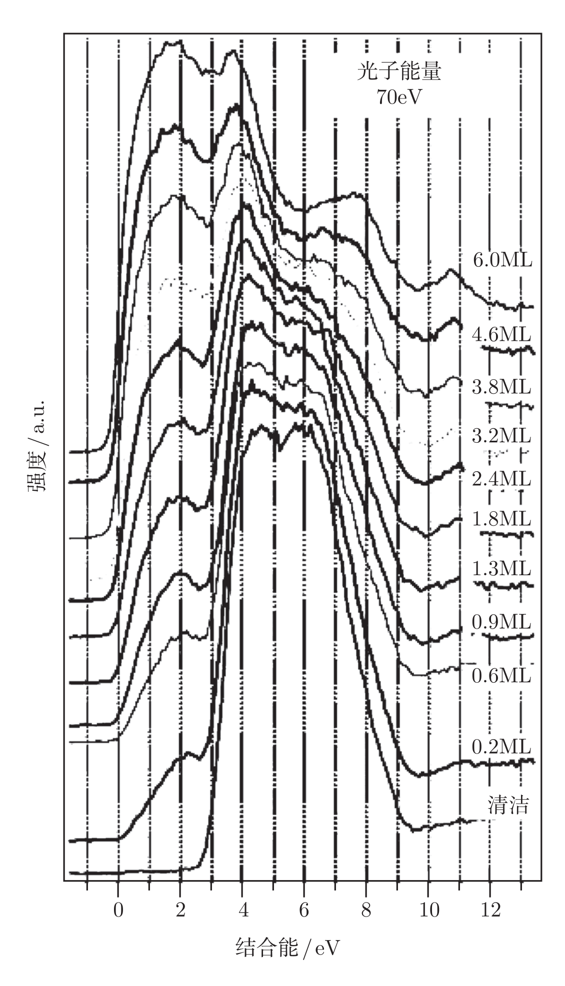


图 11.95 利用 70eV 光子能量获得的 $TiO_2(110)$ 表面沉积不同覆盖度 Pd 后的价带谱[257]

由于使用不同能量的同步光激发的光电子能谱可以获得表面不同深度的信息, Schalow 等[258] 应用两种不同能量的同步光 (465eV 和 840eV) 激发的电子能谱研究了在 UHV 环境下 Pt(111) 表面规整的 Fe_3O_4 薄膜上担载 Pd 模型催化剂的氧吸附及氧化行为, 如图 11.96 所示. 图 11.96(a) 示出的是直接在模型催化剂制备后测得的结果：$Pd3d_{5/2}$ 可以分解为位于 335.0eV 和 335.2eV 的两个组分, 前者归

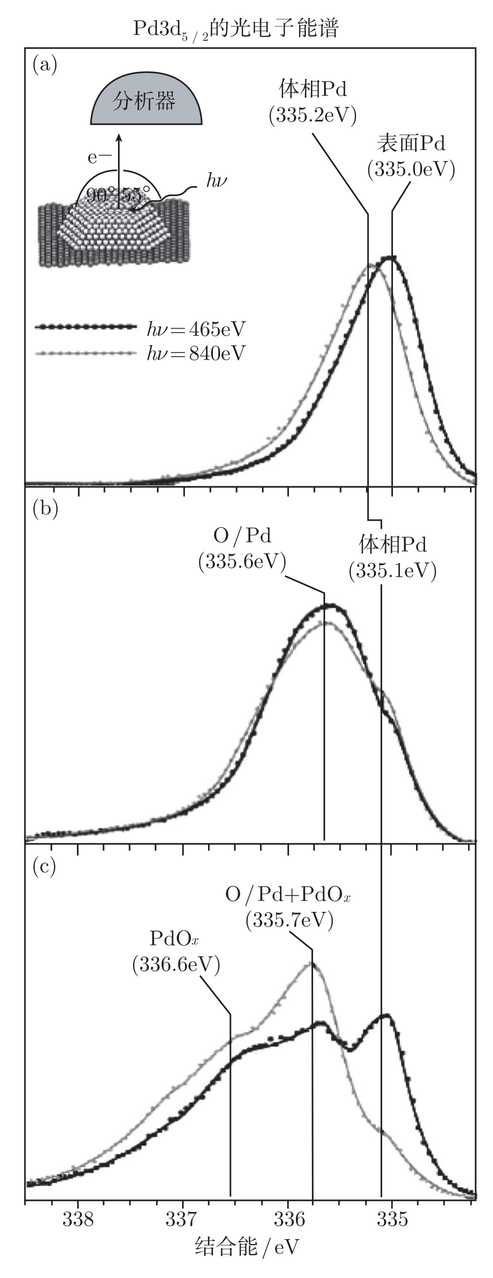


图 11.96　不同光子能量下 $Pd3d_{5/2}$ 的高分辨光电子能谱[238]

(a) 在 Fe_3O_4 薄膜表面沉积 Pd 并在 UHV 中退火至 600K; (b) 300K 吸附氧气 (氧气暴露量：8×10^{15} 个分子/cm^2); (c) 600K 吸附氧气 (氧气暴露量：3×10^{17} 个分子/cm^2)

属为 Pd 的表面相组分, 后者归属为 Pd 的体相组分. 在能量为 465eV 的同步光

激发下, 来自 $Pd3d_{5/2}$ 的电子动能约为 130eV, 非常表面灵敏, 因此表面相组分的峰更强. 相比之下, 用能量为 840eV 的同步光激发, 来自 $Pd3d_{5/2}$ 的电子动能约为 700eV, 相对体相灵敏, 因此体相组分的峰更强. 当表面在 300K 温度下吸附氧气时 (1×10^{-7}mbar, 200s, 15L), $Pd3d_{5/2}$ 谱中出现了一个位于 335.1 eV 的峰和一个位于 335.6eV 的峰结构, 如图 11.96(b) 所示. 这时, 低光子能量时, 高结合能处的 335.6eV 峰强度更大. 因为氧气在 Pd 表面在 300K 下吸附为解离吸附, 因此可以将 335.6eV 的峰归属为来自于吸附氧键合的 Pd 表面原子的贡献, 而 335.1 eV 的峰来自金属态 Pd 的体相. 若选用相对体相灵敏的光子能量, 335.1 eV 的峰强度应增加; 相反, 3356eV 的峰因主要来自表面 Pd 原子, 其峰强度应减小. 实验结果与预测的结果完全吻合.

当催化剂表面在 600K 氧化时 (1×10^{-6} mbar, 1000s, 750L, 见图 11.96(c)), $Pd3d_{5/2}$ 谱主要含有三种不同的峰：一个低结合能的位于 335.1eV 的峰, 一个中间结合能的大约位于 335.7eV 的峰和一个高结合能的 336.6eV 的肩峰. 这时, 335.1eV 的峰更加表面灵敏, 用低能量光激发时, 强度增强, 而其他两个峰表现为更加体相灵敏, 用高能量光激发时, 强度增强. 由于在 600K 氧化时, 生成了大量的 Pd 氧化物, 336.6eV 的峰归属为 Pd 的氧化物, 而 335.7eV 的峰归属于与氧键合的金属态 Pd 和在 Pd 氧化物薄层中的特定 Pd 原子, 335.1eV 的峰仍然为金属态的体相 Pd 原子. 这些现象表明：① 因为金属态 Pd 的峰没有因氧化而位移, Pd 颗粒的核仍然为金属态, 因此, 界面中氧储存的机理归因于大量氧溶解在 Pd 晶格中是不可能的. ② 在高光子能量的体相灵敏的谱中金属态 Pd 强度降低, 且该强度的降低并非是由光电子衍射造成的. 显然, 大部分的氧化物并非在 Pd 颗粒的最外层形成, 因为它会导致金属态 Pd 峰在高光子能量时增强. 因此, Pd 氧化物的形成应优先发生在 Pd/Fe_3O_4 的界面, 而非 Pd 颗粒的最表面. Pd 氧化物在 Pd/Fe_3O_4 界面处稳定存在的驱动力是与 Fe_3O_4 衬底之间强烈的静电 (electrostatic) 相互作用. 这些研究结果解释了 Pd/Fe_3O_4 催化剂表面储存/释放氧的机理.

催化剂表面反应中间体的鉴别是解释催化反应机理的重要且必要步骤[259]. Mullins 等[260,261] 应用同步辐射软 X 射线光电子能谱研究了 CO 和 NO 在 Rh/CeO_x 模型催化剂表面的反应. 模型催化剂的制备是通过在 CeO_x 薄膜表面蒸镀少量的 Rh 获得, 并通过芯能级和价带谱表征其表面. 图 11.97 示出的是在 Rh/CeO_x 模型催化剂表面 200 K 共吸附 CO 和 NO 及其随升温过程中发生变化的 C1s 和 N1s 谱. 200 K 温度时, CO 和 NO 分子吸附在 Rh 上, 但 NO 也发生部分解离, 除此之外, 还会在 CeO_x 上生成 NO^- 和 N^{3-}. 当对表面加热时, C1s 和 N1s 谱均发生了很大变化, 表面上生成很多新的物种. 高于 400K 时, 表面上 NO 和 CO 反应依次生成 OCN 和各种 CN 类化合物. 当温度高于 700K, 表面上的这些物种最终分解生成 N_2 和 CO, 此时 CO 是通过 C 与 CeO_x 衬底反应生成. 因此通过这个例子可以看

出, 高分辨同步辐射光电子能谱可以很好地鉴别反应中间体, 对于研究表面催化机理是非常重要的.

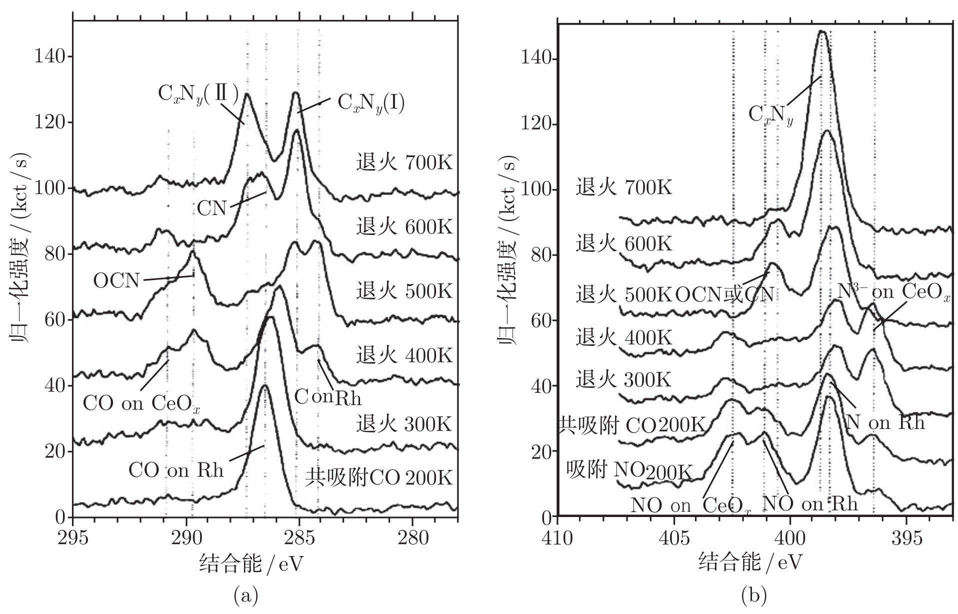


图 11.97　Rh/CeO_x 表面共吸附次单层的 NO 和 CO 后的 C1s (a) 和 N1s (b) 谱. 共吸附发生在 200K, 吸附顺序是先 NO 后 CO, 随后表面在图中所示温度下退火[259]

11.5.4　展望

同步辐射光电子能谱及其相关技术由于同步辐射光源无法比拟的优异特性必将在未来的催化表面科学研究中发挥越来越重要的作用, 特别是随着同步辐射光源和光束线技术的自身发展, 光源的亮度和分辨率会有很大程度的提高, 时间和空间分辨的同步辐射光电发射技术将给原位、实时研究催化剂表面结构及催化反应机理带来新的契机. 高能量分辨的基于同步辐射的芯能级光电子能谱可以探测催化剂表面不同配位环境的原子结构和化学反应活性[262]. 如 Gustafson 等[263] 运用第三代同步辐射高分辨芯能级谱可以鉴别出台阶 Rh(553) 表面上不同配位环境的原子 (图 11.98), 但表面在 320K 吸附微量 (0.2 L, 0.06 ML) 的氧气时, 立即导致图 11.98 中的大部分 S 组分消失, 而出现新的标识为 S+O 的组分 (图 11.99), 清楚地证明了台阶原子化学活性最强. 由于这个新的组分相对于 S 组分位移了 +370meV, 几乎与在 Rh(111) 上一个氧原子键合一个 Rh 原子产生的位移一致, 且其强度与 S 组分下降的强度大致相当, 因此可以认为 S+O 组分是由于每一个台阶原子键合一个原子引起的. 这个发现为利用高分辨同步辐射光电子能谱研究表面反应的动力学过程开辟了一个新的途径.

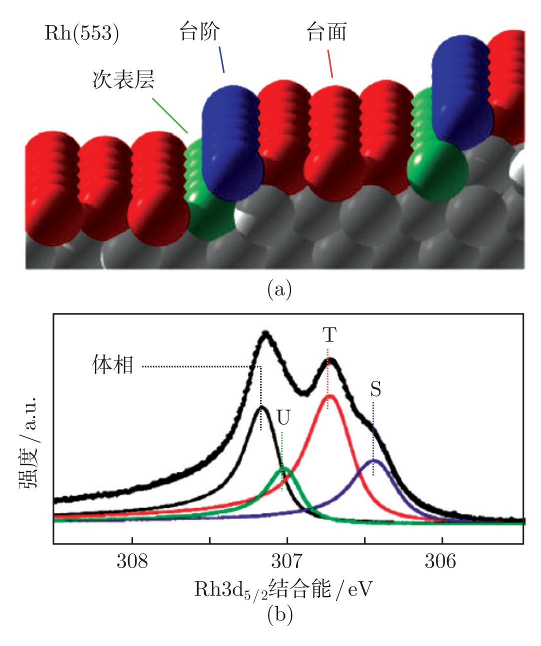


图 11.98　Rh(553) 表面原子模型 (a) 及 Rh $3d_{5/2}$ 芯能级谱 (b)[262]

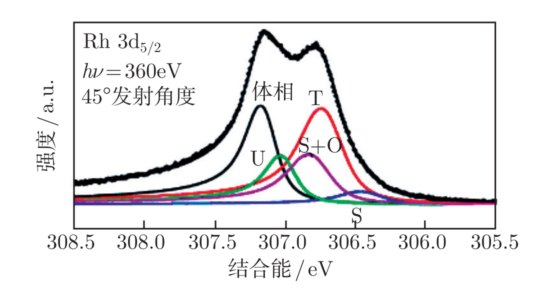


图 11.99　Rh(553) 表面吸附 0.2L 的氧气后的高分辨 Rh $3d_{5/2}$ 谱[263]

由于工业上的催化反应往往是在高温高压环境下进行, 因此若能在接近实际的反应条件下研究催化剂表面吸附和反应对于揭示催化反应机理无疑是非常重要的. 利用同步辐射光源建立的高压 XPS 装置为原位研究催化剂表面的结构、鉴别反应活性相和活性位以及捕捉反应中间体提供了重要的研究手段, 也必将在催化研究中发挥越来越重要的作用. 美国加利福尼亚大学伯克利分校的 Bluhm 及其合作者们在 Advanced Light Source (ALS) 建立了一个高压 XPS 实验站, 并利用高压 XPS 在原位研究催化剂表面吸附、反应机理及动力学方面做出了许多前沿性的研究工作 [264~268].

由于同步辐射光源具有高亮度、高分辨等特性, 具有纳米空间分辨的基于同

步辐射的光发射电子显微镜 (photoemission electron microscopy, PEEM) 可以在原子–分子水平上实时、原位观察催化剂表面吸附动力学过程、观察纳米催化剂表面上的反应动力学过程以及纳米催化剂在反应条件下的动态变化过程, 从而可以揭示多相催化中的纳米尺寸效应; 另外, 同步辐射可以做到时间分辨, 如果配置高灵敏度、高分辨率的 CCD 成像仪可以在一定的时间范围内对表面反应进行原位动态观察. 因此同步辐射 PEEM 将成为未来催化研究领域的重要研究手段, 为解决催化科学中许多悬而未决的关键问题做出突出贡献[269].

徐彭寿 奎热西 · 依布拉欣 徐法强 朱俊发

参 考 文 献

[1] Hummel Rolf E, Electronic Properties of Materials. 3rd ed. New York: Springer, 2001.

[2] http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/.

[3] Gobeli G W, et al. Polarization evidence for momentum conservation in photoelectric emission from germanium and silicon. Phys Rev Lett, 1964, (12): 94–97.

[4] Peatman W B. Gratings, Mirrors and Slits—Beamline Design for Soft X-Ray Synchrotron Radiation Sources. Gordon and Breach Science Pub, 1997.

[5] Yeh J J, Lindau I. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leqslant Z \leqslant 103$. Data Nucl Data Tables, 1985, (32): 1–155.

[6] Stefan H. Photoelectron Spectroscopy—Principles and Applications. 3rd ed. New York: Springer, 2003.

[7] Koopmans T.The distribution of wave function and characteristic value among the individual electrons of an atom. Physica, 1934, (1): 104–113.

[8] Levine I N. Quantum Chemistry. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall, 1991.

[9] Cramer C J. Essentials of Computational Chemistry. Chichester: John Wiley & Sons, 2002.

[10] van Veenendaal M. Competition between screening channels in core-level X-ray photoemission as a probe of changes in the ground-state properties of transition-metal compounds. Phys Rev B, 2006, (74): 085118–6.

[11] Lizzit S, et al. Surface core-level shifts of clean and oxygen-covered Ru(0001). Phys Rev B, 2001, (63): 205419–14.

[12] Solovyev I, et al. t_{2g} versus all 3d localization in $LaMO_3$ perovskites (M=Ti—Cu): first-principles study. Phys Rev B, 1996, (53): 7158–7170.

[13] van Veenendaal M A, Sawatzky G A. Nonlocal screening effects in $2p$ X-ray photoemission spectroscopy core-level line shapes of transition metal compounds. Phys Rev Lett, 1993, (70): 2459–2462.

[14] Mason M G. Electronic structure of supported small metal clusters. Phys Rev B, 1983, (27): 748–762.

[15] Baraldi A, et al. Thermodynamic spin magnetization of strongly correlated two-dimensional electrons in a silicon inversion layer. Phys Rev B, 2003 (67): 205404–205406.

[16] Baraldi A, et al. Spectroscopic link between adsorption site occupation and local surface chemical reactivity. Phys Rev Lett, 2004, (93): 046101–046104.

[17] Arko A J, et al. Large, dispersive photoelectron Fermi edge and the electronic structure of $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ single crystals measured at 20 K. Phys Rev B, 1989, (40): 2268–2277.

[18] Surjan P R. Correlation and Localization. New York: Springer, 1999.

[19] Brandes T, Kettemann S. Anderson Localization and Its Ramifications. New York: Springer, 2003.

[20] Schwabl F. Advanced Quantum Mechanics. 4th ed. New York: Springer, 2008.

[21] Bachelet G B, Christensen N E. Relativistic and core-relaxation effects on the energy bands of gallium arsenide and germanium. Phys Rev B, 1985, (31): 879–887.

[22] Krakauer H. Linearized augmented plane-wave method for the electronic band structure of thin films. Phys Rev B, 1979, (19): 1706–1719.

[23] Christensen N E, Seraphin B O. Phys Rev B, 1971, (4): 3321–3344.

[24] Tan F, Wan Y, Wang Q H. Theory of high-energy features in single-particle spectra of hole-doped cuprates. Phys Rev B, 2007, (76): 054505–5.

[25] Devereaux T P, Rudi H. Inelastic light scattering from correlated electrons. Rev Mod Phys, 2007, (79): 175–233.

[26] Pavarini E, et al. Mott transition and suppression of orbital fluctuations in orthorhombic $3d^1$ perovskites. Phys Rev Lett, 2004, (92): 176403–176404.

[27] Matsui H, et al. Angle-resolved photoemission spectroscopy of the antiferromagnetic superconductor $Nd_{1.87}Ce_{0.13}CuO_4$: anisotropic spin-correlation gap, pseudogap, and the induced quasiparticle mass enhancement. Phys Rev Lett, 2005, (94): 047004, 047005.

[28] Jank W, Hafner J. Structural and electronic properties of the liquid polyvalent elements: The group-IV elements Si, Ge, Sn, and Pb. Phys Rev B, 1990, (41): 1497–1515.

[29] Kim B J, et al. Novel J_{eff}=1/2 Mott State Induced by Relativistic Spin-Orbit Coupling in Sr_2IrO_4. Phys Rev Lett, 2008, (101): 076402–076404.

[30] Mesot J, et al. Determination of the Fermi surface in high-T_c superconductors by angle-resolved photoemission spectroscopy. Phys Rev B, 2001, (63): 224514–224516.

[31] Berglund C N, Spicer W E. Photoemission studies of copper and silver: theory. Phys Rev, 1964, (136): A1030–A1044, A1044–A1064.

[32] Campuzano J C. Strong Interactions in Low Dimensions. Kluwer Academic Publishers, 2004.

[33] Jablonski A, Powell C J. The electron attenuation length revisited. Surf Sci Rep, 2002, (47): 33–91.

[34] Jablonski A, Powell C J. Relationships between electron inelastic mean free paths, effective attenuation lengths, and mean escape depths. J Electron Spectros Rel Phenom, 1999, (100): 137–160.

[35] Hopster H. Spin dependent mean-free path of low-energy electrons in ferromagnetic materials. J Electron Spectros Rel Phenom, 1999, (98-99): 17–23.

[36] Krameri B, MacKinnont A. Localization: theory and experiment. Rep Prog Phys, 1993 (56): 1469–1564.

[37] Penn D R. Electron mean-free-path calculations using a model dielectric function. Phys Rev B, 1987, (35): 482–486.

[38] Seah M, Dench W A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. Surf Interf Anal, 1979, (1): 1.

[39] Briggs D, Seah M P. Practical Surface Analysis: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Vol.1. Wiley, Chichester, 1990.

[40] Togashi T, et al. Generation of vacuum-ultraviolet light by an optically contacted, prism-coupled $KBe_2BO_3F_2$ crystal. Opt Lett, 2003, (28): 254–256.

[41] Liu G D, et al. Development of a vacuum ultraviolet laser-based angle-resolved photoemission system with a superhigh energy resolution better than 1 meV. Rev Sci Instrum, 2008, (79): 023105–023111.

[42] Zhang W T, et al. High energy dispersion relations for the high temperature $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ superconductor from laser-based angle-resolved photoemission spectroscopy. Phys Rev Lett, 2008, (101): 017002–017004.

[43] Ishizaka K, et al. Temperature-dependent localized excitations of doped carriers in superconducting diamond. Phys Rev Lett, 2008, (100): 166402–166404.

[44] Zhang W T, et al. Identification of a new form of electron coupling in the $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ superconductor by laser-based angle-resolved photoemission spectroscopy. Phys Rev Lett, 2008, (100): 107002–107004.

[45] Baba T, et al. Bulk electronic structure of the antiferromagnetic superconducting phase in $ErNi_2B_2C$. Phys Rev Lett, 2008, (100): 017003–017004.

[46] Ishizaka K, et al. Ultraviolet laser photoemission spectroscopy of FeSi: Observation of a gap opening in density of states. Phys Rev B, 2005, (72): 233202–233204.

[47] Koralek J D, et al. Experimental setup for low-energy laser-based angle resolved photoemission spectroscopy. Rev Sci Instrum, 2007, (78): 053905–5.

[48] Koralek J D, et al. Laser based angle-resolved photoemission, the sudden approximation, and quasiparticle-like spectral peaks in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$. Phys Rev Lett,

2006, (96): 017004–017005.

[49] Peatman W B. Gratings, mirrors and slits: Beamline Design for Soft X-Ray Synchrotron Radiation Sources. Gordon and Breach Science Pub, 1997.

[50] Taguchi M, et al. Revisiting the valence-band and core-level photoemission spectra of NiO. Phys Rev Lett, 2008, (100): 206401–206404.

[51] Offi F, et al. Comparison of hard and soft X-ray photoelectron spectra of silicon. Phys Rev B, 2007, (76): 085422–085429.

[52] Panaccione G, et al. Coherent peaks and minimal probing depth in photoemission spectroscopy of Mott-Hubbard systems. Phys Rev Lett, 2006, (97): 116401–116404.

[53] Sato H, et al. Valence transition of $YbInCu_4$ observed in hard X-ray photoemission spectra. Phys Rev Lett, 2004, (93): 246404.

[54] Horiba K, et al. Nature of the well screened state in hard X-ray Mn $2p$ core-level photoemission measurements of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ films. Phys Rev Lett, 2004, (93): 236401–236404.

[55] Offi F, et al. Comparison of hard and soft X-ray photoelectron spectra of silicon. Phys Rev B, 2007, (76): 085422–085429.

[56] Cowan R D. The Theory of atomic structure and spectra. Berkeley: University of California Press, 1981.

[57] de Groot F. High-resolution X-ray emission and X-ray absorption spectroscopy. Chem Rev, 2001, (101): 1779–1808.

[58] Yamane H, et al. Electronic structure at highly ordered organic/metal interfaces: Pentacene on Cu(110). Phys Rev B, 2007, (76): 165436–10.

[59] Liu Canhua, et al. Interaction between Adatom-Induced Localized States and a quasi-two-dimensional electron gas. Phys Rev Lett, 2006, (96): 036803–036804.

[60] Pivetta M, et al. Gap opening in the surface electronic structure of graphite induced by adsorption of alkali atoms: Photoemission experiments and density functional calculations. Phys Rev B, 2005, (71): 165430–165434.

[61] Rodriguez J A, et al. Adsorption of sulfur on TiC(001)Photoemission and : first-principles studies. Phys Rev B, 2004, (69): 115414–10.

[62] Matsui Fumihiko, et al. Adsorption and reaction of acetylene and ethylene on the Si(001)2×1 surface. Phys Rev B, 2000, (62): 5036–5044.

[63] Paolucci G J. Photoelectron spectroscopy for the study of reactions on surfaces. Phys Condens Matter, 2001, (13): 11293–11303.

[64] Baraldi A, et al. Real tme X-ray photoelectron spectroscopy of surface reactions. Surf Scie Rep, 2003, (49): 169–224.

[65] Lee A F, et al. In situ observation of a surface chemical reaction by fast X-ray photoelectron spectroscopy. J Am Chem Soc, 1999, (121): 7969–7970.

[66] Cropley R L, et al. Efficient epoxidation of a terminal alkene containing allylic hydrogen atoms: *trans*-Methylstyrene on Cu{111}. J Am Chem Soc, 2005, (127): 6069–6076.

[67] Demirok U K, et al. Time-resolved XPS analysis of the SiO_2/Si system in the millisecond range. J Phys Chem B, 2004, (108): 5179–5181.

[68] Oswald S, Baunack S. Comparison of depth profiling techniques using ion sputtering from the practical point of view. Thin Solid Films, 2003, (425): 9–19.

[69] Ghosh P K. Introduction to Photoelectron Spectroscopy. Vol. X. New York: Wiley, 1983.

[70] Kevan S D. Angle-Resolved Photoemission—Theory and Current Application. Elsevier, 1992.

[71] Feuerbacher B, et al. Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces. New York: John Wiley & Sons, 1978.

[72] Hedin L, Lundqvist S. Effects of electron-electron and electron-phonon interactions on the one-electron states of solids. Vol. 23 of Solid State Physics. Academic Press, 1970.

[73] Almbladh C O, Hedin L, Beyond the one-electron model/many-body effects in atoms, molecules and solids. Vol. 1 of Handbook on Synchrotron Radiation. North-Holland, 1983.

[74] Tougaard S, Sigmund P. Influence of elastic and inelastic scattering on energy spectra of electrons emitted from solids. Phys Rev B, 1982, (25): 4452–4466.

[75] Pendry J B. Theory of photoemission. Surf Sci, 1976, (57): 679–705; The theory of angle-resolved ultraviolet photoemission and its applications to ordered materials. J Braun Rep Prog Phys, 1996, (59): 1267–1338.

[76] Schattke W. Photoemission within and beyond the one-step model. Prog Surf Sci, 1997, (54): 211–227.

[77] Gunnarsson O, et al. Information from photoemission spectral weights and shapes. J Electron Spectrosc Relat Phenom, 2001, (117-118): 1–11.

[78] Kevan S D, Rotenberg E. Many body effects at surfaces and interfaces. J Electron Spectrosc Relat Phenom, 2001, (117-118): 57–70.

[79] Claesson D, et al. Drastic photoemission line shape changes in Li due to surface-bulk interference and plasmon excitations. Phys Rev Lett, 1999, (82): 1740–1743.

[80] Caroli C, et al. Inelastic effects in photoemission: microscopic formulation and qualitative discussion. Phys Rev B, 1973, (8): 4552–4569.

[81] Schaich W I, Ashcroft N W. Phys Rev B, 1971, (3): 2452–2465.

[82] Keldysh L V. Diagram technique for non-equilibrium processes. Sov Phys-JETP, 1965, (20): 1018.

[83] Feibelman P J, Eastman D E. Photoemission spectroscopy—Correspondence between quantum theory and experimental phenomenology. Phys Rev B, 1974, (10): 4932–4947.

[84] Hopkinson J F L, et al. Calculation of photoemission spectra for surfaces of solids. Comp Phys Commun, 1980, (19): 69–79.

[85] Gadzuk J W, Šunjić M. Excitation energy dependence of core-level x-ray-photoemission-spectra line shapes in metals. Phys Rev B, 1975, (12): 524–530.

[86] Hedin L, Lee J D. Sudden approximation in photoemission and beyond. J Electron Spectrosc Relat Phenom, 2002, (124): 289–315.

[87] Stohr J, et al. Transition from adiabatic to sudden core-electron excitation: N_2 on Ni(100). Phys Rev Lett, 1983, (51): 821–824.

[88] Lee J D, et al. Transition from the adiabatic to the sudden limit in core-level photoemission: A model study of a localized system. Phys Rev B, 1999, (60): 8034–8049.

[89] Fuggle J C, et al. Plasmon gains as a monitor of incomplete relaxation, interference effects, and the transition from sudden to adiabatic limits in electron spectroscopies. Phys Rev Lett, 1980, (44): 1090–1093; Hedin L, et al. Transition from the adiabatic to the sudden limit in core-electron photoemission. Phys Rev B, 1998, (58): 15565–15582.

[90] Mannella N, et al. Nodal quasiparticle in pseudogapped colossal magnetoresistive manganites. Nature, 2005, (438): 474–478.

[91] Burhop E H S. The Auger Effect and other Radiationless Transitions. Cambridge: Cambridge University Press, 1952.

[92] Burhop E H S, Asaad W N, The auger effect. Adv Atom Molec Phys, 1972, (8): 163–284.

[93] Siegbahn K, et a1. Electron spectroscopy for chemical analysis. Nova Acta Reg Soc Sci Ups Ser ZV, 1967, (20): 5–282.

[94] Siegbahn K, et a1. ESCA applied to free molecules. Amsterdam: North-Holland, 1969.

[95] Moulder J F, et al. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. New York: J. Wiley, 1993.

[96] Slater J C. Quantum Theory of Atomic Structure. NewYork: McGraw-Hill, 1960.

[97] Koningsberger D C, Prins E R. X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES. New York: Wiley, 1988.

[98] Stöhr J. NEXAFS Spectroscopy. New York: Springer, 1992.

[99] de Groot F, Kotani A. Core Level Spectroscopy of Solids. Taylor & Francis, 2008.

[100] Thole B T, van der Laan G. Branching ratio in X-ray absorption spectroscopy. Phys Rev B, 1988, (38): 3158–3171.

[101] Fink J, et al. 2p absorption spectra of the 3d elements. Phys Rev B, 1985, (32): 4899–4904.

[102] Shim J H, et al. X-ray absorption branching ratio in actinides LDA+DMFT approach. Eu Phys Lett, 2009, (85): 17007.

[103] Lau J T, et al. Size dependence of $L_{2,3}$ branching ratio and $2p$ core-hole screening in X-ray absorption of metal clusters. Phys Rev Lett, 2008, (101): 153401–153404.

[104] Moore K T, van der Laan G. Nature of the 5f states in actinide metals. Rev Mod Phys, 2009, (81): 235–298.

[105] Gudat W, Kunz C. Close similarity between photoelectric yield and photoabsorption spectra in the soft-X-ray range. Phys Rev Lett, 1972, (29): 169–172.

[106] Lenth W, et al. Giant resonance enhancement of the 4f, 5p, and 5s States in the photoemission spectra of rare-earth compounds. Phys Rev Lett, 1978, (41): 1185–1188.

[107] Reinert F, Hüfner S. Very High Resolution Photoelectron Spectroscopy. Berlin: Springer Verlag, 2007.

[108] Doniach S, Šunjić M. Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals. J Phys C, 1970, (3): 285–291.

[109] Nozieres P, de Dominicis C T. Singularities in the X-ray absorption and emission of metals. III. one-body theory exact solution. Phys Rev, 1969, (178): 1097–1107.

[110] Kato M. Singularity index of the core-level X-ray photoemission spectrum from surface atoms. Phys Rev B, 1988, (38): 10915–10918.

[111] Muller-Hartman E, et al. Localized dynamic perturbations in metals. Phys Rev B, 1971, (3): 1102–1119.

[112] Mahan G D. Core-hole Green's function: dispersion theory. Phys Rev B, 1982, (25): 5021–5031.

[113] Minnhagen P. Exact numerical solutions of a nozieres-de dominicis-type model problem. Phys Lett A, 1976, (56): 327–329.

[114] Langreth D C. Singularities in the X-ray spectra of metals. Phys Rev B, 1970, (1): 471–477.

[115] Natta M, Joyes P. Singularities in the auger emission spectrum of metals. J Phys Chem Solids, 1970, (31): 447–452.

[116] Leiro J A, Heinonen M H. $K\alpha_{1,2}$ X-ray emission and Doniach-Šunji type line shapes. Phys Rev B, 1999, (59): 3265–3269.

[117] Riffe D M, et al. Different core-hole lifetime and screening in the surface of W(110). Phys Rev Lett, 1989, (63): 1976–1979.

[118] Riffe D M, et al. Conduction-electron screening in the bulk and at low-index surfaces of Ta metal. Phys Rev B, 1995, (51): 11012–11017.

[119] Borg M, et al. Experimental and theoretical surface core-level shifts of aluminum (100) and (111). Phys Rev B, 2004, (69), 235418–11.

[120] Riffe D M, Wertheim G K. Surface core-level phonon broadening of Li(110). Phys Rev B, 2000, (61): 2302–2309.

[121] Citrin P H, et al. Many-body processes in X-ray photoemission line shapes from Li, Na, Mg, and Al metals. Phys Rev B, 1977, (16): 4256–4282.

[122] Wertheim G K, et al. Bulk and surface singularity indices in the alkali metals. Phys Rev B, 1992, (45): 8703–8708.

[123] Zacchigna M. et al. Surface-induced broadening of photoemission core levels. Phys Rev B, 1996, (54): 7713–7715.

[124] Citrin P H, et al. Surface-atom X-ray photoemission from clean metals: Cu, Ag, and Au. Phys Rev B, 1983, (27): 3160–3175.

[125] Lee H-Lu, Flynn N T. Handbook of Applied Solid State Spectroscopy. New York: Springer, 2006.

[126] Gelius U, et al. The electronic structure of carbon suboxide from ESCA and AB initio calculations Chem. Phys Lett, 1971, (11): 221–223.

[127] Leung T Y, et al. Determination of the sp^3/sp^2 ratio of a-C:H by XPS and XAES. J Non-Cryst Solids, 1999, (254): 156–160.

[128] Okpalugo T I T, et al. High resolution XPS characterization of chemical functionalized MWCNTs and SWCNTs. Carbon, 2005, (43): 153–161.

[129] Nolting D, et al. pH-induced protonation of lysine in aqueous solution causes chemical shifts in X-ray photoelectron spectroscopy. J Amer Chem Soc, 2007, (129): 14068–14073.

[130] Wang F, et al. Inner-shell chemical shift of DNA/RNA bases and inheritance from their parent purine and pyrimidine. J Synchr Rad, 2008, (15): 624–631.

[131] Alvarado S F, et al. Hole lifetime and chemical shift of the $4f$ levels in Yb metal. J Electron Spect Relat Phenom, 1980, (18): 43–49.

[132] Gudat W, et al. Mixed valence and 4f surface chemical shift in CeN. Solid Stat Commun, 1982, (41): 37–42.

[133] Bondino F, et al. Structural determination of molecules adsorbed in different sites by means of chemical shift photoelectron diffraction: c(4×2)-CO on Pt(111). Surf Sci, 2000, (459): L467–L474.

[134] Fisher C J, et al. Chemical-shift X-ray standing wavefield determination of the local structure of methanethiolate phases on Ni(1 1 1). Surf Sci, 2002, (496): 73–86.

[135] Kärcher R, et al. Electronic structure of hydrogenated and unhydrogenated amorphous SiN_x ($0 \leqslant x \leqslant 1.6$): A photoemission study. Phys Rev B, 1984, (30): 1896–1910.

[136] Bocquet A E, et al. Electronic structure of $SrFe^{4+}O_3$ and related Fe perovskite oxides. Phys Rev B, 1992, (45): 1561–1570.

[137] Themlin J-M, et al. Characterization of tin oxides by X-ray-photoemission spectroscopy. Phys Rev B, 1992, (46): 2460–2466.

[138] Sieger M T, et al. Photoemission extended fine structure study of the SiO_2/Si(111) interface. Phys Rev Lett, 1996, (77): 2758–2761.

[139] Lin D-S, et al. Atomistics of Ge deposition on Si(100) by atomic layer epitaxy. Phys Rev Lett, 2003, (90): 046102–046104.

[140] Kobayashi K, et al. High resolution-high energy X-ray photoelectron spectroscopy using third-generation synchrotron radiation source, and its application to Si-high k insulator systems. Appl Phys Lett, 2003, (83): 1005–1007.

[141] Sokolowski E, Nordling C, Siegbahn K. Chemical shift effect in inner electronic levels of Cu due to oxidation. Phys Rev, 1958, (110): 776.

[142] Lindau I, Pianetta P, Doniach S, et al. X-ray photoemission spectroscopy. Nature, 1974, (250): 214, 215.

[143] Danger J, et al. Quadrupolar transitions evidenced by resonant auger spectroscopy. Phys Rev Lett, 2002, (88): 243001–243004.

[144] Drube W, et al. High-energy photoemission at hasylab. AIP Conference Proceedings, 2002, (705): 1130–1133.

[145] Scofield J H. Theoretical photoionisation cross section from 1 to 1500 keV, LLNL Report UCRL-51326. http://wwwpat-pat.llnl.gov/Research/scattering/RTAB.html, by, 1973.

[146] Panaccione G, et al. Hard X-ray photoemission spectroscopy of strongly correlated systems. C R Physique, 2008, (9): 524–536.

[147] Doi T, et al. Analysis of Cu segregation to oxide–metal interface of Ni-base alloy by HX-PES. Surf Interface Anal, 2008, (40): 329–333.

[148] Gorgoi M, et al. The high kinetic energy photoelectron spectroscopy facility at BESSY progress and first results. Nucl Instrum Meth Phys Res A, 2009, (601): 48–53.

[149] Marezio M, et al. Charge localization at metal-insulator transitions in Ti_4O_7 and V_4O_7. Phys Rev Lett, 1972, (28): 1390–1393.

[150] Lakkis S. et al. Metal-insulator transitions in Ti_4O_7 single crystals: crystal characterization, specific heat, and electron paramagnetic resonance. Phys Rev B, 1976, (14): 1429–1440.

[151] Ueda H, et al. Strong carrier concentration dependence of pressure effect on bipolaronic transitions in magnéli phase Ti_nO_{2n-1} (n=4,5,6). J Phys Soc Jpn, 2002, (71): 1506–1510.

[152] Eyert V, et al. Charge order, orbital order, and electron localization in the Magnéli phase Ti_4O_7. Chem Phys Lett, 2004, (390): 151–156; Leonov I, et al. Charge order and spin-singlet pair formation in Ti_4O_7. J Phys Condens Matter, 2006, (18): 10955–10964; Ciuchi S, Fratini S. Signatures of polaronic charge ordering in optical and dc

conductivity using dynamical mean field theory. Phys Rev B, 2008, (77): 205127–13; Liborio L, et al. Electronic structure of the Ti_4O_7 Magnéli phase. ibid, 2009, (79): 245133–245139.

[153] Taguchi M, et al. Anomalous state sandwiched between Fermi liquid and charge ordered Mott-insulating phases of Ti_4O_7. Phys Rev Lett, 2010, (104): 106401–106404.

[154] Ueda S, et al. Mn $2p$ core-level spectra of $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ thin films using hard X-ray photoelectron spectroscopy: relation between electronic and magnetic states. Phys Rev B, 2009, (80): 092402–092404.

[155] Imada M, Fujimori A, Tokura Y. Metal-insulator transitions. Rev Mod Phys, 1998, (70): 1039–1263.

[156] Tokura Y. Colossal Magnetoresistive Oxides, Advances in Condensed Matter Science. Gordon and Breach, Amsterdam, 2000.

[157] Izumi M, et al. Atomically defined epitaxy and physical properties of strained $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ films. Appl Phys Lett, 1998, (73): 2497–2499.

[158] Izumi M, et al. $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ superlattices composed of ferromagnetic $x = 0.4$ and antiferromagnetic $x = 0.55$ layers. Phys Rev B, 2000, (61): 12187–12195.

[159] Matsuno J, et al. Chemical potential shift in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$: photoemission test of the phase separation scenario. Europhys Lett, 2002, (59): 252–257.

[160] Saitoh T, et al. Electronic structure of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ studied by photoemission and X-ray-absorption spectroscopy. Phys Rev B, 1995, (51): 13942–13951.

[161] Saitoh T, et al. Temperature-dependent valence-band photoemission spectra of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. Phys Rev B, 1997, (56): 8836–8840.

[162] Chainani A, Mathew M, Sarma D D. Electron spectroscopic investigation of the semiconductor-metal transition in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. Phys Rev B, 1993, (47): 15397–15403.

[163] Maiti K, Mahadevan P, Sarma D D. Evolution of spectral function in a doped Mott insulator: surface vs bulk contributions. Phys Rev Lett, 1998, (80): 2885–2888.

[164] Mo S K, et al. Prominent quasiparticle peak in the photoemission spectrum of the metallic phase of V_2O_3. Phys Rev Lett, 2003, (90): 186403, 186404.

[165] Sekiyama A, et al. Mutual experimental and theoretical validation of bulk photoemission spectra of $Sr_{1-x}Ca_xVO_3$. Phys Rev Lett, 2004, (93): 156402–156404.

[166] Horiba K, et al. Nature of the well screened state in hard X-ray Mn $2p$ core-level photoemission measurements of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ films. Phys Rev Lett, 2004,(93): 236401–236404.

[167] Fadleys C S. X-ray photoelectron spectroscopy: from origins to future directions. Nucl Instrum Meth Phys Res A, 2009, (601): 8–31.

[168] Gelius U, et al. A new ESCA instrument with improved surface sensitivity, fast imaging properties and excellent energy resolution. J Electron Spectrosc Relat Phenom,

1990, (52): 747–785.

[169] Mårtensson M, et al. A very high resolution electron spectrometer. J Electron Spectrosc Relat Phenom, 1994, (70): 117–128

[170] Beamson G, Biggs D. High Resolution XPS of Organic Polymers. John Wiley & Sons, 1992.

[171] Björn W. Electron optics development for photo-electron spectrometers. Nucl Instrum Meth Phys Res A, 2009, (601): 182–194.

[172] Bednorz J G, Müller K A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. Z Phys B, 1986, (64): 189–193.

[173] Benis E P, Zouros T J M. The hemispherical deflector analyser revisited II. Electron-optical properties. J Electron Spectrosc Relat Phenom, 2008, (163): 28–39.

[174] Zouros T J M, Benis E P. The hemispherical deflector analyser revisited. I. Motion in the ideal $1/r$ potential, generalized entry conditions, Kepler orbits and spectrometer basic equation. J Electron Spectrosc Relat Phenom, 2002, (125): 221–248.

[175] Reinert F, Hüfner S. Photoemission spectroscopy with very high energy resolution: studying the influence of electronic correlations on the millielectronvolt scale. Lect Notes Phys, 2007, (715): 13–53.

[176] Siegbahn K, Gelius U, Siegbahn H, et al. Angular distribution of electrons in ESCA spectra from a single crystal. Phys Lett, 1970, (32A): 221–222.

[177] Liebsch A. Theory of angular resolved photoemission from adsorbates. Phys Rev Lett, 1974, (32): 1203–1206.

[178] Kono S, Goldberg S M, Hall F T, et al. Azimuthal anisotropy in core-Level X-ray photoemission from c(2×2) Oxygen on Cu(001): experiment and single-scattering theory. Phys Rev Lett, 1978, (41): 1831–1855.

[179] Woodruff D P, Norman D, Holland B W, et al. Diffraction of photoelectrons emitted from core levels of Te and Na atoms adsorbed on Ni(001). Phys Rev Lett, 1978, (41): 1130–1133.

[180] Batorn J J, Shirley D A. Curved-wave-front corrections for photoelectron scattering. Phys Rev B, 1985, (32): 1892–1905.

[181] Friedman D J, Fadley C S. Final-state effects in photoelectron diffraction. J Electron Spectrosc Relat Phenom, 1990, (51): 689–700.

[182] Rehr J J, Albers R C. Scattering-matrix formulation of curved-wave multiple-scattering theory: application to X-ray-absorption fine structure. Phys Rev B, 1990, (41): 8139–8149.

[183] Chen Y, Garcia de Abajo F J, Chasse A, et al. Convergence and reliability of the Rehr-Albers formalism in multiple-scattering calculations of photoelectron diffraction. Phys Rev B, 1998, (58): 13121–13131.

[184] Fadley C S. Synchrotron radiation research: advances in surface and interface Science. Vol.1. *In*: Bachrach P Z. Techniques. New York: Plenum Press, 1992: 421–518.

[185] Shirley D A. CRC Crit Rev Solid St Mater Sci, 1982, (10): 373–390.

[186] Li C H, Tong S Y. Binding-site determination from angle-resolved ultraviolet photoemission intensity modulations—classification of initial states into two types. Phys Rev Lett, 1979, (42): 901–904.

[187] Margoninski Y. Photoelectron diffraction and surface science. Contemp Phys, 1986, (27): 203–240.

[188] 邓锐. 光电子衍射实验技术及其应用研究. 合肥. 中国科学技术大学博士论文, 2002.

[189] Lindgren S A, Rundgren J, et al. Low-energy electron diffraction from Cu(111): subthreshold effect and energy-dependent inner potential; surface relaxation and metric distances between spectra. Phys Rev B, 1984, (29): 576–588.

[190] Bullock E L, et al. Determination of epitaxial overlayer structures from high-energy electron scattering and diffraction. Phys Rev B, 1985, (31): 1212–1215.

[191] Chamber S A. Epitaxial film crystallography by high-energy Auger and X-ray photoelectron diffraction. Adv in Phys, 1991, (40): 357–415.

[192] Bahr C C, Barton J J, Huaaian Z. Geometry of (22)S/Cu(001) determined with use of angle-resolved-photoemission extended fine structure. Phys Rev B, 1987, (35): 3773–3782.

[193] Woodruff D P, Bradshaw A M. Adsorbate structure determination on surfaces using photoelectron diffraction. Rep Prog Phys, 1994, (57): 1029–1080.

[194] Brüche E, Johanson H. Physik Zeitschr, 1932, (33): 898.

[195] Rempfer G F, Skoczylas W P, Griffith O H. Design and performance of a high-resolution photoelectron microscope. Ultramicroscopy, 1991, (36): 196.

[196] Bauer E, Koziol C, Lilienkamp G, et al. Spectromicroscopy in a low energy electron microscope. J Electron Spectrosc Relat Phenom, 1997, (84): 201–209.

[197] Chan C S, De Stasio G, Welch S A, et al. Microbial polysaccharides template assembly of nanocrystal fibers. Science, 2004, (303): 1656–1658.

[198] De Stasio G, et al. Motexafin-Gadolinium Taken Up *In vitro* by at Least 90% of Glioblastoma Cell Nuclei. Clin Cancer Res, 2006, (12): 206.

[199] De Stasio G, Gilbert B, Frazer B H, et al. The multidisciplinarity of spectromicroscopy: from geomicrobiology to archaeology. J Electron Spectrosc Relat Phenom, 2001, (114–116): 997–1003.

[200] Anders S, Padmore H A, Duarte R M, et al. Photoemission electron microscope for the study of magnetic materials. Rev Sci Instrum, 1999, (70): 3973–3981

[201] Choe S B, Acremann Y, Scholl A, et al. Vortex-driven magnetization dynamics. Science, 2004, (304): 420–422.

[202] Bartelt A F, Comin A, Feng J, et al. Element-specific spin and orbital momentum dynamics of Fe/Gd multilayers. Appl Phys Lett, 2007, (90): 162503-1–3.

[203] Nolting F, Scholl A, Stöhr J, et al. Direct observation of the alignment of ferromagnetic spins by antiferromagnetic spins. Nature, 2000, (405): 767–769.

[204] Scholl A, Stöhr J, Lüning J, et al. Observation of antiferromagnetic domains in epitaxial thin films. Science, 2000, (287): 1014–1016.

[205] Scholl A, Liberati M, Arenholz E, et al. Creation of an antiferromagnetic exchange spring. Phys Rev Lett, 2004, (92): 247201-1–4.

[206] Finazzi M, Brambilla A, Biagioni P, et al. Interface coupling transition in a thin epitaxial antiferromagnetic film interacting with a ferromagnetic substrate. Phys Rev Lett, 2006, (97): 097202-1–4.

[207] Wu Y Z, Won C, Scholl A, et al. PEEM study of coupled magnetic sandwiches. Phys Rev Lett, 2004, (93): 117205-1–4.

[208] Günther S, Kaulich B, Gregoratti L, et al. Photoelectron microscopy and applications in surface and materials science. Prog Surf Sci, 2002, (70): 187–260.

[209] Locatelli A, Bauer E. Recent advances in chemical and magnetic imaging of surfaces and interfaces by XPEEM, J Phys Condens Matter, 2008, (20): 093002-1–22.

[210] 郝跃, 彭军, 杨银堂. 碳化硅宽禁带半导体技术. 北京: 科学出版社, 2000.

[211] Harris G. Properties of Silicon Carbide, EMIS Data-review Series. Vol. 13. London: INSPEC, 1995.

[212] Starke U. Atomic Structure of SiC Surfaces. Berlin: Springer Publisher, 2003.

[213] Zou C W, Sun B, Wu Y Y, et al. Photoemission study of the initial oxidation of 6H-SiC (000-1)-(2×2)C. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2006, (151): 40–44.

[214] Seubert A, Saldin D K, Bernhardt J, et al. Avoidance of ghost atoms in holographic low-energy electron diffraction. J Phys Condens. Matter, 2000, (12): 5527–5540.

[215] Starke U, Schardt J, Bernhardr J, et al. Novel reconstruction mechanism for dangling-bond minimization: combined method surface structure determination of SiC(111)-(3×3). Phys Rev Lett, 1998, (80): 758–761.

[216] Coati A, Simkin M S, Garreau Y, et al. $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$R30° reconstruction of the 6H-SiC (0001) surface: a simple T4 Si adatom structure solved by grazing-incidence X-ray diffraction. Phys Rev B, 1999, (59): 12224–12227.

[217] Seubert A, Bernhardt J, Nerding M, et al. In situ surface phases and silicon-adatom geometry of the $(2\times2)_C$ structure on 6H-SiC(000-1). Surf Sci, 2000, (454–456): 45–48.

[218] Amy F, Enriquez H, Soukiassian P, et al. Atomic Scale Oxidation of a Complex System: O_2/α-SiC(0001)-(3×3). Phys Rev Lett, 2001, (86): 4342–4345.

[219] 许振嘉. 近代半导体材料的表面科学. 北京: 北京大学出版社, 2002.

[220] Wang S H, Mohney S E, Birkhahn R. Environmental and thermal aging of Au/Ni/p-GaN ohmic contacts annealed in air. J Appl Phys, 2002, (91): 3711–3716.

[221] Zou C W, Sun B, Wang G D, et al. Initial interface study of Au deposition on GaN(0001). Physica B, 2005, (370): 287–293.

[222] Venables J A. Introduction to Surface and Thin Film Process. Cambridge: Cambridge University, 2000.

[223] Holloway P H. J Vac Sci Technol, 1975, (12): 1418–1422.

[224] Rickert K A, Ellis A B, et al. X-ray photoemission determination of the Schottky barrier height of metal contacts to n–GaN and p–GaN. J Appl Phys, 2002, (92): 6671–6678.

[225] Briggs D, Seah M P. Practical Surface Analysis. Vol. 1. Auger and X-Ray Photoelectron. Spectroscopy, 2nd ed. Guildeford, Surrey: Wiley, 2000.

[226] Seah M P, Dench W A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. Surf Interface Anal, 1979, (1): 2–11.

[227] Jayne D T, Fatemi N S, Weizer V G. J Vac Sci Technol A, 1992, (10): 2802–2805.

[228] Blaha P, Sorantin P I, Schwarz K, et al. Electric-field-gradient calculations for systems with large extended-core-state contributions. Phys Rev B, 1992, (46): 1321–1325.

[229] McGilp J F, McLean A B. Schottky contacts to cleaved GaAs (110) surfaces. II. thermodynamic aspects. J Phys C: Solid State Phys, 1988, (21): 807–818.

[230] Service R F. Will UV lasers beat the blues? Science, 1997, (276): 895.

[231] Zou C W, Wu Y Y, Sun B, et al. Photoemission studies of initial oxidation for ultra-thin zinc film on 6H-SiC(0001) surface with synchrotron radiation. Appl Surf Sci, 2007, (253): 3761–3765.

[232] Gay R R, Nodine M H, Henrich V E, et al. Photoelectron study of the interaction of carbon monoxide with zinc oxide. J Amer Chem Soc, 1980, (102): 6752–6761.

[233] Xu P S, Sun Y M, Shi C S, et al. Electronic Structure of ZnO and Its Defects. Science in China A, 2001, (44): 1174–1181.

[234] Mould J F, Stickle W F, Sobol P E, et al. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1992: 56–57.

[235] Margaritondo G. Electronic structure of Semiconductor Heterojunction. Milano: JaCa Books, 1988: 1–20.

[236] 陆家和, 陈长彦, 等, 表面分析技术. 北京: 电子工业出版社, 1987.

[237] Gunter P L J, Niemantsverdriet J W, Ribeiro F H, et al. Surface science approach to modeling supported catalysts. Cat Rev-Sci Eng, 1997, (39): 77–168.

[238] Ertl G, Freund H J. Catalysis and Surface Science. Phys Today, 1999: 32–38.

[239] Somorjai G A, Yang M X. New directions of catalysis research. J Mol Catal A Chem, 1997, (115): 389–403.

[240] Goodman D W. Model catalysts: from extended single crystals to supported particles. Surf Rev Lett, 1995, (2): 9–24.

[241] Seah M P, Dench W A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. Surf Interface Anal, 1979, (1): 2–11.

[242] Yeh J J, Lindau I. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leqslant Z \leqslant 103$. AT Data Nucl Data Tables, 1985, (32): 1–115.

[243] Blyholder G. Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide. J Phys Chem, 1968, (68): 2772–2778.

[244] Blyholder G. CNDO model and interpretation of the photoelectron spectrum of CO chemisorbed on Ni. J Vac Sci Technol, 1974, (11): 865–868.

[245] Kevan S D. Angle-Resolved Photoemission: theory and Current applications. Elsevier Publishing Company, 1992: 321.

[246] Kinne M, Fuhrmann T, Whelan C M, et al. Kinetic parameters of CO adsorbed on Pt(111) studied by in situ high resolution X-ray photoelectron spectroscopy. J Chem Phys, 2002, (117): 10852–10859.

[247] Zhu J F, Kinne M, Fuhrmann T, et al. In situ high-resolution XPS studies on adsorption of NO on Pt(111). Surf Sci, 2003, (529): 384–396.

[248] Andersen J N, Qvarford M, Nyholm R, et al. Surface core-level shifts as a probe of the local overlayer structure: CO on Pd(100). Phys Rev Lett, 1991, (67): 2822–2825.

[249] Surnev S, Sock M. Ramsey M G, et al. CO adsorption on Pd(111): a high-resolution core level photoemission and electron energy loss spectroscopy study. Surf Sci, 2000, (470): 171–185.

[250] Fuhrmann T, Kinne M, Whelan C M, et al. Vibrationally resolved in situ XPS study of activated adsorption of methane on Pt(111). Chem Phys Lett, 2004, (390): 208–213.

[251] Fuhrmann T, Kinne M, Trankenschuh B, et al. Activated adsorption of methane on Pt(111)- an in situ XPS study. New J Phys, 2005, (7): 107–127.

[252] Denecke R. Surface chemistry studied by in situ X-ray photoelectron spectroscopy. Appl Phys A, 2005, (80): 977–986.

[253] Rodriguez J A. Physical and chemical properties of bimetallic surfaces. Surf Sci Rep, 1996, (80): 225–273.

[254] Ramstad A, Strisland F, Ramsvik T, et al. CO adsorption on the Pt/Rh(100) surface studied by high-resolution photoemission. Surf Sci, 2000, (458): 135–146.

[255] Han M, Kim J S, Kim S H, et al. Photoemission study of carbon monoxide on Pt(001) using pohang synchrotron light source. J Korean Phys Soc, 1997, (31): S257–262.

[256] Rodrigueza J A, Jirsak T, Sambasivan S, et al. Chemistry of NO_2 on CeO_2 and MgO: Experimental and theoretical studies on the formation of NO_3. J Chem Phys, 2000, (112) : 9929–9939.

[257] Della Negra M, Nicolaisen N M, Li Z S, et al. Study of the interactions between the overlayer and the substrate in the early stages of palladium growth on TiO_2(110). J Surf Sci, 2003, (540): 117–128.

[258] Schalow T, Brandt B, Laurin M, et al. Formation of interface and surface oxides on supported Pd nanoparticles. Surf Sci, 2006, (600): 2528–2542.

[259] Surnev S, Ramsey M G, Netzer F P. Synchrotron radiation applied to the study of heterogeneous model catalyst surfaces. J Pys Condens Matter, 2001, (13): 11305–11332.

[260] Mullins D R. Reactions on model emission control catalysts studied by soft X-ray photoemission. J Electron Spectrosc Relat Phenom, 2001, (114): 333–337.

[261] Mullins D R, Kundakovic L, Overbury S H. The Interaction between NO and CO on Rh-Loaded CeO_x(111). J Catal, 2000, (195): 169–179.

[262] Baraldi A. Structure and chemical reactivity of transition metal surfaces as probed by synchrotron radiation core level photoelectron spectroscopy. J Phys Condens Matter, 2008, (20): 093001.

[263] Gustafson J, Borg M, Mikkelsen A, et al. Identification of step atoms by high resolution core level spectroscopy. J Phys Rev Lett, 2003, (91): 056102, 4 pages.

[264] Tao F, Dag S, Wang L W, et al. Break-up of stepped platinum catalyst surfaces by high CO coverage. Science, 2010, (327): 850–853.

[265] Knop-Gericke A, Kleimenov E, Havecker M, et al. X-ray photoelectron spectroscopy for investigation of heterogeneous catalytic processes. Adv Catal, 2009, (52): 213–272.

[266] Grass M E, Zhang Y W, Butcher D R, et al. A reactive oxide overlayer on rhodium nanoparticles during CO oxidation and its size dependence studied by in situ ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy. Angew Chem Int Ed, 2008, (47): 8893–8896.

[267] Andersson K, Ketteler G, Bluhm H, et al. Autocatalytic water dissociation on Cu(110) at near ambient conditions. J Am Chem Soc, 2008, (130): 2793–2797.

[268] Willneff E A, Braun S, Rosenthal D, et al. Dynamic electronic structure of a Au/TiO_2 catalyst under reaction conditions. J Am Chem Soc, 2006, (128): 12052–12053.

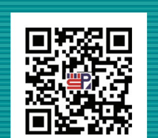
[269] Rotermund H H. Real time imaging of catalytic reactions on surfaces: Past, present and future. Surf Sci, 2009, (603): 1662–1670.

《现代物理基础丛书·典藏版》书目

1. 现代声学理论基础	马大猷　著
2. 物理学家用微分几何（第二版）	侯伯元　侯伯宇　著
3. 计算物理学	马文淦　编著
4. 相互作用的规范理论（第二版）	戴元本　著
5. 理论力学	张建树　等　编著
6. 微分几何入门与广义相对论（上册·第二版）	梁灿彬　周　彬　著
7. 微分几何入门与广义相对论（中册·第二版）	梁灿彬　周　彬　著
8. 微分几何入门与广义相对论（下册·第二版）	梁灿彬　周　彬　著
9. 辐射和光场的量子统计理论	曹昌祺　著
10. 实验物理中的概率和统计（第二版）	朱永生　著
11. 声学理论与工程应用	何　琳　等　编著
12. 高等原子分子物理学（第二版）	徐克尊　著
13. 大气声学（第二版）	杨训仁　陈　宇　著
14. 输运理论（第二版）	黄祖洽　丁鄂江　著
15. 量子统计力学（第二版）	张先蔚　编著
16. 凝聚态物理的格林函数理论	王怀玉　著
17. 激光光散射谱学	张明生　著
18. 量子非阿贝尔规范场论	曹昌祺　著
19. 狭义相对论（第二版）	刘　辽　等　编著
20. 经典黑洞和量子黑洞	王永久　著
21. 路径积分与量子物理导引	侯伯元　等　编著
22. 全息干涉计量——原理和方法	熊秉衡　李俊昌　编著
23. 实验数据多元统计分析	朱永生　编著
24. 工程电磁理论	张善杰　著
25. 经典电动力学	曹昌祺　著
26. 经典宇宙和量子宇宙	王永久　著
27. 高等结构动力学（第二版）	李东旭　编著
28. 粉末衍射法测定晶体结构（第二版·上、下册）	梁敬魁　编著
29. 量子计算与量子信息原理	Giuliano Benenti　等　著
——第一卷：基本概念	王文阁　李保文　译

30. 近代晶体学（第二版） 张克从 著
31. 引力理论（上、下册） 王永久 著
32. 低温等离子体 B. M. 弗尔曼 И. M. 扎什京 编著
——等离子体的产生、工艺、问题及前景 邱励俭 译
33. 量子物理新进展 梁九卿 韦联福 著
34. 电磁波理论 葛德彪 魏 兵 著
35. 激光光谱学 W. 戴姆特瑞德 著
——第 1 卷：基础理论 姬 扬 译
36. 激光光谱学 W. 戴姆特瑞德 著
——第 2 卷：实验技术 姬 扬 译
37. 量子光学导论（第二版） 谭维翰 著
38. 中子衍射技术及其应用 姜传海 杨传铮 编著
39. 凝聚态、电磁学和引力中的多值场论 H. 克莱纳特 著 姜 颖 译
40. 反常统计动力学导论 包景东 著
41. 实验数据分析（上册） 朱永生 著
42. 实验数据分析（下册） 朱永生 著
43. 有机固体物理 解士杰 等 著
44. 磁性物理 金汉民 著
45. 自旋电子学 翟宏如 等 编著
46. 同步辐射光源及其应用（上册） 麦振洪 等 著
47. 同步辐射光源及其应用（下册） 麦振洪 等 著
48. 高等量子力学 汪克林 著
49. 量子多体理论与运动模式动力学 王顺金 著
50. 薄膜生长（第二版） 吴自勤 等 著
51. 物理学中的数学方法 王怀玉 著
52. 物理学前沿——问题与基础 王顺金 著
53. 弯曲时空量子场论与量子宇宙学 刘 辽 黄超光 编著
54. 经典电动力学 张锡珍 张焕乔 著
55. 内应力衍射分析 姜传海 杨传铮 编著
56. 宇宙学基本原理 龚云贵 编著
57. B介子物理学 肖振军 著

(O—5000.31)



科学出版社互联网入口
科学数理分社
电话：(010) 64033515
Email：zhouhan@mail.sciencep.com
销售分类建议：高等物理

www.sciencep.com



定 价：168.00 元